ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

R. ABEGG IN BRESLAU, S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN LEIPZIG, G. BREDIG UND J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN KARLSRUHE, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD
EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN 'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

ACHTUNDSECHZIGSTER BAND

MIT 105 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1910

Inhalt des achtundsechzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 26. Oktober 1909.

Heft 2.

Ausgegeben am 9. November 1909.

Bücherschau.

Heft 3.

Ausgegeben am 7. Dezember 1909.

Heft 4.

Ausgegeben am 14. Dezember 1909.

Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben am 24. Dezember 1909.

Über die unüberschreitbare Linie im Dreistoffsystem und ihre Beziehung zum Gesetze der Verbindungsgewichte.

Von

Rudolf Ruer.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 4. 09.)

Der Begriff der „unüberschreitbaren Linie" ist von W. Ostwald [1]) eingeführt worden. Wir denken uns ein aus drei Komponenten *A*, *B*, *C*, als welche wir der Einfachheit halber Elemente annehmen wollen, zusammengesetztes zweiphasiges System. Zur graphischen Darstellung der Zusammensetzung benutzen wir nach Gibbs das gleichseitige Dreieck *ABC* (Fig. 1). Die Eckpunkte *A*, *B*, *C* entsprechen den reinen Komponenten. Wir ordnen jedem Gemische der drei Stoffe einen solchen Punkt des Dreiecks zu, dass sein Abstand

von der Seite *BC* den Gehalt an *A*
„ „ „ *AC* „ „ „ *B* und
„ „ „ *AB* „ „ „ *C*

ausdrückt.

Die Seiten *AB*, *BC*, *AC* entsprechen danach den binären Gemischen aus *A* und *B*, aus *B* und *C* und aus *A* und *C*. Im Zweistoffsystem *AB* möge nun ein ausgezeichneter Punkt, etwa bei der mit *D* bezeichneten Konzentration vorhanden sein, in welchem demnach die beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen gleiche prozentische Zusammensetzung haben. Betrachten wir zunächst das Gleichgewicht bei konstant gehaltenem Drucke (Temperatur-Konzentrationsdiagramm). Der Punkt *D* muss dann einem Maximum, Minimum oder einer horizontalen Wendetangente auf der Schmelz- oder Siedekurve entsprechen. Dann teilt nach Ostwald die Gerade *CD* das Dreieck *ABC* in zwei Teildreiecke

[1]) Dampfdrucke ternärer Gemische. Abh. d. Sächs. Ges. d. Wissenschaften 25, 413—453 (1900). Allgemeine Chemie 2. Aufl., Bd. II, Teil II, Verwandtschaftslehre S. 991.

ACD und *BCD* dergestalt, dass, wenn die Zusammensetzung des ganzen Systems durch einen Punkt des einen Teildreiecks dargestellt wird, dieses auch bezüglich der Zusammensetzung jeder der beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen der Fall ist. Es ist also nicht möglich, aus dem einen Dreieck in das andere zu gelangen, die Gerade *CD* ist für das hier betrachtete Gleichgewicht unüberschreitbar. Mit andern Worten, das Dreistoffsystem *ABC* mit den Komponenten *A*, *B* und *C* zerfällt in zwei Dreistoffsysteme *ACD* und *BCD*, von denen das erste aus den Komponenten *A*, *C* und dem ausgezeichneten Gemische aus *A* und *B* von der Konzentration *D*, das zweite aus *B* und *C* und demselben Gemische *D* besteht. Im Falle schliesslich die Zusammensetzung des ganzen Systems einem Punkte der Geraden *CD* entspricht, gilt dieses auch für die miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen. Letztere Systeme verhalten sich daher wie binäre Systeme mit den beiden Komponenten *C* und dem aus *A* und *B* bestehenden Gemisch von der Konzentration *D*. Die gleichen Verhältnisse treffen wir im Druckkonzentrationsdiagramm (Temperatur konstant) an. Fig. 2 veranschaulicht die Auffassung von Ostwald. Nehmen wir an, wir halten den Druck konstant, dann stellen die Achsen AA_1, BB_1 und CC_1 die Temperaturachsen dar. Die Schmelz- oder Siedetemperaturen der reinen Stoffe *A*, *B* und *C* sind mit A_1, B_1, C_1 bezeichnet. Es ist angenommen, dass das ausgezeichnete Gemisch von der Konzentration *D* einem Maximum auf der Schmelz- oder Siedekurve entspricht, seine Schmelz- oder Siedetemperatur ist mit D_1 bezeichnet. Die Kurven, welche der Gleichgewichtsfläche $A_1D_1B_1C_1$ der bei der höhern Temperatur stabilen Phase zugehören, sind voll ausgezogen, die Kurven, welche der Gleichgewichtsfläche $A_1D_1B_1C_1$ der bei der niedern Temperatur stabilen Phase zugehören, sind gestrichelt gezeichnet. Nach obigem fallen die Projektionen der beiden, sowohl der voll ausgezogenen als auch der gestrichelten Kurve C_1D_1 auf die Konzentrationsebene *ABC* mit der Geraden *CD* zusammen. Man kann also das Temperatur-Konzentrationsdiagramm eines Gemisches aus *C* und *D* vollkommen in der Ebene CDD_1C_1 darstellen, wie bei einem echten binären System. (Fig. 3).

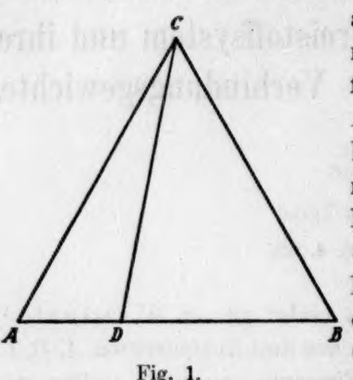


Fig. 1.

F. A. H. Schreinemakers kam bei seinen Untersuchungen über

die Dampfdrucke ternärer Gemische[1]) bezüglich der unüberschreitbaren Linie zu dem entgegengesetzten Resultat, wie Ostwald. Nach seinen Darlegungen muss die geradlinige unüberschreitbare Linie und alle sich daraus ergebenden Folgerungen fortfallen. Jedenfalls ergibt sich aus den Ausführungen von Schreinemakers, dass die Existenz eines ausgezeichneten Punktes D im binären System nicht mit Notwendigkeit das Auftreten einer unüberschreitbaren Geraden CD im ternären Systeme mit sich bringt.

Wir wollen im folgenden einen möglichst allgemeinen Standpunkt einnehmen. Unser ternäres System soll alle wirklichen Gleichgewichtszustände umfassen, die sich zwischen den betreffenden beiden Phasen

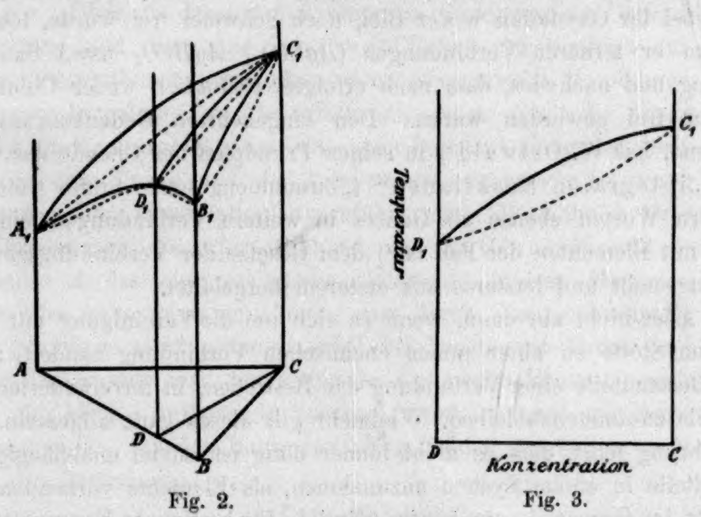


Fig. 2. Fig. 3.

mittels der drei Stoffe A, B und C herstellen lassen. Von speziellen Voraussetzungen über die im System vorkommenden Molekülarten und damit auch über die Funktion ζ wollen wir uns freihalten. Das Charakteristische des Ostwaldschen Diagrammes besteht nun darin, dass sich Systeme, deren Gesamtzusammensetzung auf der Geraden CD liegt, welche sich demnach aus reinem C und dem aus A und B bestehenden, einheitlich schmelzenden oder siedenden Gemische D herstellen lassen, wie binäre Systeme mit den Komponenten C und D verhalten (Fig. 3). Aus dieser Annahme ergibt sich die Unüberschreitbarkeit von CD und der Zerfall des Systems ABC in die beiden Teilsysteme ACD und BCD (Fig. 2) ohne weiteres. Nun sind aber chemische Verbindungen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 671 (1903), vgl. auch ebenda **36**, 257, 413, 710; **37**, 129; **38**, 227 (1901).

dadurch ausgezeichnet, dass sie in vielen Fällen ein den Elementen analoges Verhalten zeigen, d. h. als Ganzes reagieren. Dieses gilt beispielsweise dann, wenn eine Verbindung AB mit einem dritten Stoffe, etwa dem Elemente C, zu einer Verbindung zusammentritt. Diese Erfahrungstatsache ist gleichbedeutend mit dem Gesetze der Verbindungsgewichte, insofern man das eine Gesetz aus dem andern herleiten kann. In der Tat haben schon Berzelius und Stas[1]) das Gesetz der Verbindungsgewichte auf dieser Grundlage geprüft, ersterer, indem er in eine binäre Verbindung, wie Bleisulfid, Sauerstoff einführte und zeigte, dass in dem entstandenen Bleisulfat das Verhältnis von Blei und Schwefel durch Einführung des Sauerstoffs keine Änderung erfährt, weil bei der Oxydation weder Blei, noch Schwefel frei wurde, letzterer, indem er ternären Verbindungen ($AgClO_3$, $AgBrO_3$ usw.) Sauerstoff entzog und nachwies, dass nach erfolgter Reduktion weder Chlor noch Silber frei geworden waren. Den umgekehrten Gedankengang verfolgend, hat W. Ostwald[2]) in seinen Prinzipien der Chemie das Gesetz der „integralen Reaktionen" („Zusammengesetzte Stoffe treten mit andern Worten ebenso als Ganzes in weitere Verbindungen ein, wie dies mit Elementen der Fall ist") dem Gesetze der Verbindungsgewichte vorangestellt und letzteres aus ersterem hergeleitet.

Aber nicht nur dann, wenn es sich um die Vereinigung mit einem dritten Stoffe zu einer neuen chemischen Verbindung handelt, zeigen die Bestandteile einer Verbindung das Bestreben, in unverändertem Verhältnis zusammenzubleiben. Vielmehr gilt dieses ganz allgemein. Die Erfahrung lehrt, dass es nicht immer nötig ist, soviel unabhängige Bestandteile in einem System anzunehmen, als Elemente vorhanden sind. Es ist im Gegenteil sehr häufig möglich, für bestimmte Konzentrationen die Zahl der unabhängigen Bestandteile dadurch zu verringern, dass man beispielsweise zwei Elemente A und B in dem Verhältnisse einführt, in dem sie zu einer Verbindung AB zusammentreten. Das Kennzeichen dafür, dass für den zu untersuchenden Gleichgewichtszustand sich das so aufgebaute, n Elemente enthaltende System wie ein System mit $n - 1$ unabhängigen Bestandteilen verhält, besteht darin, dass das prozentische Verhältnis von A zu B in allen auftretenden Phasen das gleiche ist, und aus diesem Grunde natürlich dem in der Verbindung AB entspricht. Statt der zwei Bestandteile A und B hat man in dem betr. System dann nur den einzigen Bestandteil AB anzunehmen.

Übertragen wir diese Erfahrungen auf unsern speziellen Fall des

[1]) Vgl. W. Ostwald, Leitlinien der Chemie, Leipzig 1906, S. 58.

[2]) Prinzipien der Chemie, Leipzig 1907, S. 382.

aus zwei Phasen bestehenden Dreistoffsystems (Fig. 2), so ist zu erwarten, mindestens jedoch mit der Möglichkeit zu rechnen, dass die Linie *CD* dann eine unüberschreitbare sein wird, wenn das ausgezeichnete Gemisch aus *A* und *B* von der Konzentration *D* einer chemischen Verbindung entspricht.

Zur Unterscheidung einer Verbindung von einem ausgezeichneten Gemische benutzt bekanntlich die Chemie zwei Gesetze. Das erste ist das Gesetz der konstanten Proportionen. Danach erkennt man ein ausgezeichnetes Gemisch nur dann als chemische Verbindung an, wenn seine Zusammensetzung von den Darstellungsbedingungen, in unserm Falle Temperatur und Druck, unabhängig ist. Ich habe in einer Mitteilung[1]): „Über die Dissociation einer im Gleichgewichte befindlichen Verbindung und über eine für die Gültigkeit des Gesetzes der konstanten Proportionen notwendige thermodynamische Beziehung", die Bedingung hergeleitet, welche erfüllt sein muss, damit die Zusammensetzung eines ausgezeichneten, also etwa konstant siedenden Gemisches *AB* von dem Druck und der Temperatur unabhängig ist, unter dem die Umwandlung (Destillation) ausgeführt wird. Bezeichnen wir mit r_1 die Wärmemenge, die erforderlich ist, um die Gewichtseinheit des Bestandteiles *A* des ausgezeichneten Gemisches (dessen Menge wir in beiden Phasen so gross annehmen, dass deren Zusammensetzung hierdurch praktisch nicht geändert wird) bei konstantem Druck und konstanter Temperatur aus der ersten in die zweite Phase überzuführen, mit s_1 die hierbei auftretende Volumänderung, nennen wir ferner die entsprechenden, für den Bestandteil *B* geltenden Grössen r_2 und s_2, so lautet die Bedingung:

$$\frac{r_1}{s_1} = \frac{r_2}{s_2}.$$

Diese einfache thermodynamische Beziehung ist für eine unzersetzt siedende oder schmelzende binäre Verbindung dem Gesetze der konstanten Proportionen äquivalent.

Das zweite Gesetz ist das Gesetz der Verbindungsgewichte. Wir verlangen, um ein ausgezeichnetes Gemisch als chemische Verbindung anzusprechen, dass die Zusammensetzung des betreffenden Gemisches unter Zugrundelegung der bekannten Verbindungsgewichte der Elemente durch eine relativ einfache Formel ausgedrückt werden kann. Dieses Kriterium ist das mit Vorliebe und fast ausschliesslich benutzte, die Gründe hierfür sind experimenteller Natur. Um das Gesetz der konstanten Proportionen zu verwenden, muss man die zu untersuchende

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 357 (1908).

Mischung unter verschiedenen Versuchsbedingungen herstellen und ihre Zusammensetzung ermitteln. Handelt es sich um kondensierte Systeme, so müsste man, um zuverlässige Resultate zu erhalten, den Druck innerhalb sehr weiter Grenzen, nach Tausenden von Atmosphären, variieren. Bei Anwendung des Gesetzes der Verbindungsgewichte ist es jedoch nicht nötig, das betreffende Gemisch unter verschiedenen Versuchsbedingungen herzustellen. Man stellt es auf die bequemste Weise, im allgemeinen bei gewöhnlichem Druck her und bestimmt seine Zusammensetzung. Eine kleine Rechnung lehrt dann, ob man zu einer einfachen Formel kommt oder nicht.

Nun steht, wie oben dargelegt, das Gesetz der Verbindungsgewichte in unmittelbarer Beziehung zu der Fähigkeit chemischer Verbindungen, als Ganzes zu reagieren, und damit zum Auftreten unüberschreitbarer Linien in ternären Systemen. Allerdings besteht zwischen dem vorstehenden und dem von W. Ostwald diskutierten Falle einer unüberschreitbaren Geraden ein Unterschied. Ostwald behandelt den Fall, dass die ausgezeichnete Konzentration D nicht einer Verbindung, sondern einem binären Gemenge von A und B entspricht, so dass sich seine Lage auf AB (Fig. 1) bei Veränderung des Gleichgewichtsdruckes und der Gleichgewichtstemperatur verschiebt. Demgemäss muss das Gleiche für die Gerade CD gelten, sie muss beispielsweise in zwei sich auf verschiedene Drucke beziehenden Temperatur-Konzentrationsdiagrammen eine verschiedene Lage haben. Eine solche Gerade ist also nur so lange unüberschreitbar, als der Druck konstant gehalten wird, und man kann ohne weiteres durch entsprechende Druckänderung aus dem einen Teildreiecke in das andere gelangen. Entspricht D jedoch einer Verbindung, d. h. ist seine Lage von Temperatur und Druck unabhängig, so gilt das Gleiche für die unüberschreitbare Gerade CD. Sie hat also in allen Temperatur-Konzentrations- und Druck-Konzentrationsdiagrammen die gleiche Lage. Eine solche Gerade besitzt die Eigenschaft der Unüberschreitbarkeit in höherem Masse, als die vorhin betrachtete, insofern es nicht nur bei einem bestimmten Drucke, sondern innerhalb eines gewissen Druckgebietes und analog innerhalb eines gewissen Temperaturgebietes unmöglich ist, mittels des betr. Gleichgewichtes aus dem einen Teildreiecke in das andere zu gelangen. Nur in einem solchen Falle wird man von einer wirklichen Unüberschreitbarkeit sprechen können. Wir wollen daher als unüberschreitbare Linie kurzweg eine solche bezeichnen, deren Lage von Temperatur und Druck unabhängig ist.

Die nachfolgende Untersuchung hat ergeben, dass eine solche unüberschreitbare Linie stets dann und nur dann auftritt, wenn gewisse

durch die Gleichungen (19), (27), (28), [S. 14, 17] ausgedrückte Beziehungen zwischen Wärmetönungen, Volumänderungen, Konzentrationen, thermodynamischen Potentialen und ihren ersten und zweiten Ableitungen nach den Konzentrationen erfüllt sind. Diese drei Beziehungen sind als allgemeine Bedingungsgleichungen für die unüberschreitbare Linie bezeichnet worden.

Weiterhin führt eine von vornherein plausible Annahme, welche sich zudem für spezielle Fälle exakt begründen lässt, zu einer relativ einfachen Lösung der beiden allgemeinen Bedingungsgleichungen (27) und (28). Diese Lösung (siehe S. 22) besteht aus drei Gleichungen, von denen eine die Form $\frac{r_1}{s_1} = \frac{r_2}{s_2}$ hat, worin r_1, s_1, r_2, s_2 die auf die Komponenten A und B bezügliche, S. 5 angegebene Bedeutung haben. Die Gleichung bezieht sich auf ein Gemisch aus A und B von der Konzentration D mit einem dritten Stoffe C. Hiernach bleibt also die für eine reine binäre, ohne Zersetzung siedende oder schmelzende oder sich umwandelnde Verbindung geltende Beziehung:

$$\frac{r_1}{s_1} = \frac{r_2}{s_2}$$

auch bei Zusatz eines dritten Stoffes bestehen, wenn die Verbindung sich diesem dritten Stoffe gegenüber wie ein einheitlicher Stoff verhält.

Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen für ein aus zwei Phasen bestehendes ternäres System.

Die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen für ein zweiphasiges ternäres System sind zum Teil (speziell die Gleichungen 5, 12, 13, 14) schon von van der Waals[1]) gegeben worden. Es erscheint jedoch für das Folgende nötig, an dieser Stelle alle Beziehungen, die uns die allgemeine Gleichgewichtslehre für diesen speziellen Fall liefert, zusammenzustellen.

Die Gesamtmassen jedes der drei Bestandteile A, B, C unseres Systems sollen nicht verändert werden, wir bezeichnen sie mit M_1, M_2, M_3. Wir bezeichnen die resp. Mengen in der ersten Phase mit M_1', M_2', M_3', in der zweiten Phase mit M_1'', M_2'', M_3''. Dann gelten wegen der Unveränderlichkeit der Gesamtmassen der einzelnen Bestandteile für den Übertritt eines Bestandteiles aus der einen in die andere Phase die Beziehungen:

---

[1]) Archives Néerlandaises [2] 2, 68 (1898).

$$\left.\begin{aligned}\delta M_1' &= -\delta M_1''\\ \delta M_2' &= -\delta M_2''\\ \delta M_3' &= -\delta M_3''.\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

In einem ternären System ist die Zusammensetzung jeder Phase durch Angabe zweier Konzentrationen c_1 und c_2 bestimmt. Wir setzen:

$$c_1' = \frac{M_1'}{M_1' + M_2' + M_3'}, \qquad c_2' = \frac{M_2'}{M_1' + M_2' + M_3'} \quad (2)$$

und entsprechende Werte für c_1'' und c_2'', die Konzentrationen der zweiten Phase.

Infolge der durch (1) ausgedrückten Unveränderlichkeit der Gesamtmassen der einzelnen Bestandteile erhalten wir dann die nachfolgende Beziehung (3), welche die Abhängigkeit eventueller Konzentrationsveränderungen der beiden Phasen von ihrem Mengenverhältnisse $\frac{M_1' + M_2' + M_3'}{M_1'' + M_2'' + M_3''}$ enthält:

$$\left.\begin{aligned}(M_1' + M_2' + M_3')\,[(c_2' - c_2'')\,dc_1' - (c_1' - c_1'')\,dc_2']\\ = -(M_1'' + M_2'' + M_3'')\,[(c_2' - c_2'')\,dc_1'' - (c_1' - c_1'')\,dc_2''].\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Wir nennen das thermodynamische Potential des ganzen Systems Z, das der ersten Phase Z', das der zweiten entsprechend Z''. Dann lauten die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{\partial Z'}{\partial M_1'} = \frac{\partial Z''}{\partial M_1''},$$

$$\frac{\partial Z'}{\partial M_2'} = \frac{\partial Z''}{\partial M_2''}$$

und:

$$\frac{\partial Z'}{\partial M_3'} = \frac{\partial Z''}{\partial M_3''}.$$

Zur Einführung der auf die Masseneinheit bezogenen Potentiale ζ' und ζ'' setzen wir:

$$\left.\begin{aligned}Z' &= (M_1' + M_2' + M_3')\zeta',\\ Z'' &= (M_1'' + M_2'' + M_3'')\zeta''.\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Dadurch gehen die obigen Gleichgewichtsbedingungen über in:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial \zeta'}{\partial c_1'} = \frac{\partial \zeta''}{\partial c_1''},\\ &\frac{\partial \zeta'}{\partial c_2'} = \frac{\partial \zeta''}{\partial c_2''}\\ \text{und:}\quad &\zeta' - \zeta'' = \frac{\partial \zeta'}{\partial c_1'}(c_1' - c_1'') + \frac{\partial \zeta'}{\partial c_2'}(c_2' - c_2'').\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

M. Planck[1]) hat die Bedingung dafür angegeben, unter der in einem dem ursprünglichen Gleichgewichtszustande benachbarten Zustande sich beide Phasen wiederum im Gleichgewichte befinden. Für ein zweiphasiges Dreistoffsystem lautet diese Bedingung in der von uns gewählten Bezeichnung:

$$\left.\begin{aligned} &-\frac{Q}{T}dT + \delta V dp \\ &\quad + dM_1'\,\delta\frac{\partial Z'}{\partial M_1'} + dM_2'\,\delta\frac{\partial Z'}{\partial M_2'} + dM_3'\,\delta\frac{\partial Z'}{\partial M_3'} \\ &\quad + dM_1''\,\delta\frac{\partial Z''}{\partial M_1''} + dM_2''\,\delta\frac{\partial Z''}{\partial M_2''} + dM_3''\,\delta\frac{\partial Z''}{\partial M_3''} = 0 \end{aligned}\right\}. \qquad (6)$$

In dieser Gleichung bedeutet Q die Wärme, die bei einer virtuellen Verschiebung der Massen der einzelnen Bestandteile, wobei die Temperatur T und der Druck p konstant gehalten werden, dem Systeme zuzuführen ist. δV ist die unter eben diesen Umständen auftretende Volumenveränderung, wie überhaupt bei den durch δ vorgeschriebenen Variationen nur die Massen zu variieren, Temperatur und Druck jedoch konstant zu halten sind. Demgemäss ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \delta\frac{\partial Z'}{\partial M_1'} &= \frac{\partial^2 Z'}{\partial M_1'^2}\,\delta M_1' + \frac{\partial^2 Z'}{\partial M_1'\,\partial M_2'}\,\delta M_2' + \frac{\partial^2 Z'}{\partial M_1'\,\partial M_3'}\,\delta M_3' \\ \delta\frac{\partial Z'}{\partial M_2'} &= \frac{\partial^2 Z'}{\partial M_1'\,\partial M_2'}\,\delta M_1' + \frac{\partial^2 Z'}{\partial M_2'^2}\,\delta M_2' + \frac{\partial^2 Z'}{\partial M_2'\,\partial M_3'}\,\delta M_3' \\ \delta\frac{\partial Z'}{\partial M_3'} &= \frac{\partial^2 Z'}{\partial M_1'\,\partial M_3'}\,\delta M_1' + \frac{\partial^2 Z'}{\partial M_2'\,\partial M_3'}\,\delta M_2' + \frac{\partial^2 Z'}{\partial M_3'^2}\,\delta M_3' \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

und Entsprechendes für die zweite Phase.

In unserm System sind nun drei Arten von virtuellen Zustandsänderungen möglich, indem entweder der erste, zweite oder dritte Bestandteil aus der einen in die andere Phase übergeht. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Gesamtmasse jedes einzelnen Bestandteils unverändert bleibt, ist für die erste virtuelle Zustandsänderung:

$$\delta M_1' = -\delta M_1'', \qquad \delta M_2' = \delta M_2'' = \delta M_3' = \delta M_3' = 0.$$

Unter diesen Umständen und unter Berücksichtigung von (7) geht die allgemeine Bedingung (6) über in:

---

[1]) Vorlesungen über Thermodynamik, 1. Aufl., S. 176 (1897).

$$-\frac{Q_1}{T}\,dT + \delta_1 V dp$$

$$-\delta M_1''\left(\frac{\partial^2 Z'}{\partial M_1'^2}\,dM_1' + \frac{\partial^2 Z'}{\partial M_1'\,\partial M_2'}\,dM_2' + \frac{\partial^2 Z'}{\partial M_1'\,\partial M_3'}\,dM_3'\right.$$

$$\left.-\frac{\partial^2 Z''}{\partial M_1''^2}\,dM_1'' - \frac{\partial^2 Z''}{\partial M_1''\,\partial M_2''}\,dM_2'' - \frac{\partial^2 Z''}{\partial M_1''\,\partial M_3''}\,dM_3''\right) = 0.$$

Der Index 1 bei Q und δV deutet an, dass es sich um die vorliegende erste virtuelle Zustandsänderung handelt. Wir führen nun mittels Gleichung (2) c_1', c_2', c_1'', c_2'', mittels Gleichung (4) ζ' und ζ'' ein, setzen ferner:

$$\frac{Q_1}{\delta M_1''} = r_1\,,$$

$$\frac{\delta_1 V}{\delta M_1''} = s_1$$

und erhalten dadurch:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{r_1}{T}\,dT - s_1 dp + \left[(1-c_1')\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_1'^2} - c_2'\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_1'\,\partial c_2'}\right] dc_1' \\ &\qquad + \left[(1-c_1')\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_1'\,\partial c_2'} - c_2'\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_2'^2}\right] dc_2' \\ &\qquad - \left[(1-c_1'')\frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_1''^2} - c_2''\frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_1''\,\partial c_2''}\right] dc_1'' \\ &\qquad - \left[(1-c_1'')\frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_1''\,\partial c_2''} - c_2''\frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_2''^2}\right] dc_2'' = 0 \end{aligned}\right\} . \tag{8}$$

r_1 bedeutet also die dem Systeme zuzuführende Wärme Q_1, wenn die Gewichtseinheit des ersten Bestandteiles bei konstantem T und p aus der ersten in die zweite Phase übergeht, s_1 gibt die unter den gleichen Umständen hervorgerufene Volumenänderung $\delta_1 V$.

Bei der zweiten virtuellen Zustandsänderung δ gehe der zweite Bestandteil aus der ersten in die zweite Phase über:

$$\delta M_2' = -\delta M_2'', \qquad \delta M_1' = \delta M_1'' = \delta M_3' = \delta M_3'' = 0.$$

Wir erhalten dadurch die Beziehung:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{r_2}{T}\,dT - s_2 dp + \left[-c_1'\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_1'^2} + (1-c_2')\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_1'\,\partial c_2'}\right] dc_1' \\ &\qquad + \left[-c_1'\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_1'\,\partial c_2'} + (1-c_2')\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_2'^2}\right] dc_2' \\ &\qquad - \left[-c_1''\frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_1''^2} + (1-c_2'')\frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_1''\,\partial c_2''}\right] dc_1'' \\ &\qquad - \left[-c_1''\frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_1''\,\partial c_2''} + (1-c_2'')\frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_2''^2}\right] dc_2'' = 0. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die Grössen $r_2 = \frac{Q_2}{\delta M_2''}$ und $s_2 = \frac{\delta_2 V}{\delta M_2''}$ haben ganz die entsprechende Bedeutung für den Übergang des zweiten Bestandteils aus der ersten in die zweite Phase, wie r_1 und s_1 für den des ersten Bestandteiles.

Bei der dritten virtuellen Zustandsänderung δ gehe der dritte Bestandteil aus der ersten in die zweite Phase über:

$$\delta M_3' = -\delta M_3'', \qquad \delta M_1' = \delta M_1'' = \delta M_2' = \delta M_2'' = 0,$$

sie liefert uns die Beziehung:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{r_3}{T} dT - s_3 dp - \left[c_1' \frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_1'^2} + c_2' \frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_1' \partial c_2'}\right] dc_1' \\
- \left[c_1' \frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_1' \partial c_2'} + c_2' \frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_2'^2}\right] dc_2' \\
+ \left[c_1'' \frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_1''^2} + c_2'' \frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_1'' \partial c_2''}\right] dc_1'' \\
+ \left[c_1'' \frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_1'' \partial c_2''} + c_2'' \frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_2''^2}\right] dc_2'' = 0,
\end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

in welcher:

$$r_3 = \frac{Q_3}{\delta M_3''}, \qquad s_3 = \frac{\delta_3 V}{\delta M_3''} \quad \text{ist.}$$

Die Stabilitätsbedingung, wonach Z bei konstant gehaltenem T und p ein Minimum ist, also bei allen mit den Bedingungen des Systems verträglichen Variationen der Massen der einzelnen Bestandteile nur zunehmen kann, erfordert, wenn wir den Fall, dass alle Koeffizienten der Glieder dritter Ordnung von Z einzeln Null werden, ausschliessen:

$$\delta^2 Z > 0.$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_1'^2} &= h' & \frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_1''^2} &= h'' \\
\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_1' \partial c_2'} &= i' & \frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_1'' \partial c_2''} &= i'' \\
\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c_2'^2} &= k' & \frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c_2''^2} &= k''
\end{aligned}\right\}, \qquad (11)$$

so erfordert diese Bedingung:

$$\left.\begin{aligned}
& h' > 0, & & h'' > 0, \\
& k' > 0, & & k'' > 0 \\
\text{und:}\quad & h'k' - i'^2 > 0, & \text{sowie:}\quad & h''k'' - i''^2 > 0.
\end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

Die Gleichungen (8), (9) und (10) verknüpfen die sechs Differentiale:

$$dT,\ dp,\ dc_1',\ dc_2',\ dc_1'',\ dc_2''$$

miteinander und lassen erkennen, dass zur Berechnung derselben die Kenntnis dreier von ihnen notwendig ist. Die innere Beschaffenheit der koexistierenden Phasen ist demnach für die Vorgänge bei Änderung von Druck und Temperatur allein noch nicht bestimmend, da die drei Gleichungen (8), (9) und (10) nach Angabe von dp und dT zur Berechnung der vier Differentiale dc_1', dc_1'', dc_2', dc_2'' nicht ausreichen. Dazu bedarf es der Kenntnis des Mengenverhältnisses der koexistierenden Phasen, welche die Anwendung der Gleichung (3), S. 8 als vierter Bestimmungsgleichung ermöglicht.

Nehmen wir den Druck als konstant an ($dp = 0$) und eliminieren aus den drei Gleichungen einmal dc_1'' und dc_2'', das andere Mal dc_1' und dc_2', so gelangen wir zu den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{r_1c_1''+r_2c_2''+r_3(1-c_1''-c_2'')}{T}dT+[h'(c_1''-c_1')+i'(c_2''-c_2')]\,dc_1' \\ &\qquad +[i'(c_1''-c_1')+k'(c_2''-c_2')]dc_2'=0 \end{aligned}\right\},\quad (13)$$

und:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{r_1c_1'+r_2c_2'+r_3(1-c_1'-c_2')}{T}dT+[h''(c_1''-c_1')+i''(c_2''-c_2')]dc_1'' \\ &\qquad +[i''(c_1''-c_1')+k''(c_2''-c_2')]dc_2''=0 \end{aligned}\right\}.\quad (14)$$

Ganz analoge Gleichungen erhalten wir, wenn wir die Temperatur als konstant annehmen ($dT = 0$).

Die in den vorstehenden Gleichungen auftretenden Konzentrationen beziehen sich auf Gewichtseinheiten der unabhängigen Bestandteile. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Form der Gleichgewichtsbedingungen unverändert bleibt, wenn man zur Angabe jedes der unabhängigen Bestandteile eine für diesen festgelegte, jedoch ganz beliebige andere Einheit benutzt.

Setzen wir also an Stelle der Gleichungen (4) die nachfolgenden:

$$\left.\begin{aligned} Z' &= \left(\frac{M_1'}{m_1}+\frac{M_2'}{m_2}+\frac{M_3'}{m_3}\right)\mu' \\ Z'' &= \left(\frac{M_1''}{m_1}+\frac{M_2''}{m_2}+\frac{M_3''}{m_3}\right)\mu'' \end{aligned}\right\}\quad (4\text{a})$$

und definieren die Konzentrationen:

$$\gamma_1' = \frac{\dfrac{M_1'}{m_1}}{\dfrac{M_1'}{m_1}+\dfrac{M_2'}{m_2}+\dfrac{M_3'}{m_3}},\qquad \gamma_2' = \frac{\dfrac{M_2'}{m_2}}{\dfrac{M_1'}{m_1}+\dfrac{M_2'}{m_2}+\dfrac{M_3'}{m_3}}\quad (2\text{a})$$

und entsprechend γ_1'' und γ_2'', wo m_1, m_2 und m_3 ganz beliebige Zahlen bedeuten, setzen wir ferner:

$$R_1, R_2, R_3, S_1, S_2, S_3,$$

bzw. gleich:

$$m_1 r_1, m_2 r_2, m_3 r_3, m_1 s_1, m_2 s_2, m_3 s_3$$

und schliesslich entsprechend (11), S. 11:

$$\left.\begin{array}{ll} \dfrac{\partial^2 \mu'}{\partial \gamma_1'^2} = H' & \dfrac{\partial^2 \mu''}{\partial \gamma_1''^2} = H'' \\ \dfrac{\partial^2 \mu'}{\partial \gamma_1' \partial \gamma_2'} = I' & \dfrac{\partial^2 \mu''}{\partial \gamma_1'' \partial \gamma_2''} = I'' \\ \dfrac{\partial^2 \mu'}{\partial \gamma_2'^2} = K' & \dfrac{\partial^2 \mu''}{\partial \gamma_2''^2} = K'' \end{array}\right\}, \tag{11a}$$

so haben die zwischen den Grössen:

$$\gamma, \mu, H, I, K, R, S, p \text{ und } T$$

bestehenden Beziehungen ganz dieselbe Form, wie die zwischen den Grössen:

$$c, \zeta, h, i, k, r, s, p \text{ und } T$$

bestehenden Beziehungen.

Um von dem System γ, μ der willkürlichen Einheiten zu dem System c, ζ der Gewichtseinheiten überzugehen, dienen die Gleichungen:

$$\mu' = \zeta \frac{m_1 m_2 m_3}{m_1 m_2 + c_1' (m_2 m_3 - m_1 m_2) + c_2' (m_1 m_3 - m_1 m_2)}, \tag{15}$$

$$\gamma_1' = \frac{\dfrac{c_1'}{m_1}}{\dfrac{c_1'}{m_1} + \dfrac{c_2'}{m_2} + \dfrac{1 - c_1' - c_2'}{m_3}}, \tag{16}$$

$$\gamma_2' = \frac{\dfrac{c_2'}{m_2}}{\dfrac{c_1'}{m_1} + \dfrac{c_2'}{m_2} + \dfrac{1 - c_1' - c_2'}{m_3}}, \tag{17}$$

und entsprechende Gleichungen für die zweite Phase.

Die allgemeinen Bedingungsgleichungen für die unüberschreitbare Linie.

Die Gerade *CD* (Fig. 1, S. 2) hat die Eigenschaft, dass für alle auf ihr liegenden Punkte das Mengenverhältnis der beiden Stoffe *A* und *B* das Gleiche ist. Nennen wir dieses Verhältnis *m*, so gilt für sie:

$$\frac{M_2}{M_1} = m,$$

oder nach Gleichung (2) S. 8:

$$\frac{c_2}{c_1} = m.$$

Nehmen wir nun an, die Gerade CD sei für das betrachtete Gleichgewicht unüberschreitbar, was darauf hinauskommt, dass sich Systeme, deren Gesamtzusammensetzung auf der Geraden CD liegt, wie binäre Systeme mit den Komponenten C und D verhalten. Wir erinnern uns, dass ein zweiphasiges binäres System zwei Freiheitsgrade besitzt. Der Einfachheit halber nehmen wir fernerhin an, dass das vorliegende System dem durch den Schnitt CDD_1C_1 Fig. 2, resp. Fig. 3 (S. 3) dargestellten Typus angehört. Dann sind nach Festlegung von Temperatur und Druck die stets voneinander verschiedenen Konzentrationen der koexistierenden Phasen eindeutig bestimmt. Gehen wir von dem ursprünglichen Gleichgewichtszustande zu einem benachbarten über, indem wir etwa den Druck um dp ändern, so ist damit nicht notwendigerweise eine Temperaturverschiebung dT verbunden. Zur Festlegung von dT, welches also auch Null sein kann, bedarf es noch der Angabe, in welcher Weise sich die Konzentration einer der am Gleichgewichte beteiligten Phasen ändern soll.

Wenn nun CD eine unüberschreitbare Linie ist, so muss es zunächst bei irgend einem Drucke p und irgend einer Temperatur T zwei im Gleichgewichte befindliche Phasen geben, deren Zusammensetzung auf der Geraden CD liegt, für die also, wenn wir $\frac{c_2'}{c_1'}$ mit m bezeichnen, die Beziehung gilt:

$$\frac{c_2''}{c_1''} = \frac{c_2'}{c_1'} = m. \tag{18}$$

Kombinieren wir (18) mit dem Gleichungssystem (5) S. 8 zu dem nachfolgenden Gleichungssystem (19):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial\zeta'}{\partial c_1'} &= \frac{\partial\zeta''}{\partial c_1''} \\ \frac{\partial\zeta'}{\partial c_2'} &= \frac{\partial\zeta''}{\partial c_2''} \\ \zeta - \zeta' &= \frac{\partial\zeta'}{\partial c_1'}(c_1' - c_1'') + \frac{\partial\zeta'}{\partial c_2'}(c_2' - c_2'') \\ \frac{c_2''}{c_1''} &= \frac{c_2'}{c_1'}\ (= m) \end{aligned}\right\}, \tag{19}$$

so erhalten wir als erste Bedingung für die Existenz einer unüberschreitbaren Linie die, dass das Gleichungssystem (19) für irgend eine Temperatur und irgend einen Druck eine Lösung hat. Da in (19) die

vier Konzentrationen c_1', c_2', c_1'', c_2'' durch vier Gleichungen miteinander verknüpft sind, so kann es, wie bei einem binären System, bei gegebenem p und T nur eine endliche Anzahl von Lösungen geben. Nach der durch Fig. 2 wiedergegebenen Annahme ist die Lösung eindeutig.

Wir gehen nun von dem Gleichgewichtszustande p, T, dessen Konzentrationen in dem durch (18) gegebenen Verhältnisse stehen, durch Änderung von p und T um dp und dT zu einem benachbarten über. Zur Berechnung der durch die Änderung von Druck und Temperatur hervorgerufenen Konzentrationsänderungen dienen die Gleichungen (8), (9), (10) S. 10 und 11 in Verbindung mit Gleichung (3) S. 8. Wir gelangen so zu dem nachfolgenden Gleichungssystem (20), welches aus jenen Gleichungen nach Einführung der durch (11) S. 11 gegebenen Abkürzungen dadurch hervorgegangen ist, dass $c_1' = c'$, $c_2' = mc'$, $c_1'' = c''$, $c_2'' = mc''$ gesetzt wurden.

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{r_1}{T} dT - s_1 dp \\
&\quad + [(1-c')h' - mc'i'] dc_1' + [(1-c')i' - mc'k'] dc_2' \\
&\quad - [(1-c'')h'' - mc''i''] dc_1'' - [(1-c'')i'' - mc''k''] dc_2'' = 0 \\
&\frac{r_2}{T} dT - s_2 dp \\
&\quad + [-c'h' + (1-mc')i'] dc_1' + [-c'i' + (1-mc')k'] dc_2' \\
&\quad - [-c''h'' + (1-mc'')i''] dc_1'' - [-c''i'' + (1-mc'')k''] dc_2'' = 0 \\
&\frac{r_3}{T} dT - s_3 dp \\
&\quad - [c'h' + mc'i'] dc_1' - [c'i' + mc'k'] dc_2' \\
&\quad + [c''h'' + mc''i''] dc_1'' + [c''i'' + mc''k''] dc_2'' = 0 \\
&\quad (M_1' + M_2' + M_3')(dc_2' - m\,dc_1') \\
&\qquad + (M_1'' + M_2'' + M_3'')(dc_2'' - m\,dc_1'') = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Die Unüberschreitbarkeit (vgl. S. 6) von CD verlangt nun, dass auch die Zusammensetzung jeder der beiden bei dem Drucke $p + dp$ und der Temperatur $T + dT$ im Gleichgewichte befindlichen Phasen auf CD liegt. Es muss also sein:

$$\frac{c_2' + dc_2'}{c_1' + dc_1'} = m$$

und ebenso:

$$\frac{c_2'' + dc_2''}{c_1'' + dc_1''} = m.$$

Da nun $c_2' = mc_1'$ und $c_2'' = mc_1''$ ist, so ergeben sich daraus die beiden Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} dc_2' &= m\,dc_1' \\ dc_2'' &= m\,dc_1''. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

und:

Führen wir diese Beziehungen in das Gleichungssystem (20) ein, so erhalten wir das nachfolgende Gleichungssystem (22), wobei statt dc_1' und dc_1'' einfach dc' und dc'' gesetzt ist.

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{r_1}{T}\,dT - s_1 dp + [h' + mi' - c'(h' + 2mi' + m^2k')]\,dc' \\
&\qquad - [h'' + mi'' - c''(h'' + 2mi'' + m^2k'')]\,dc'' = 0 \\
&\frac{r_2}{T}\,dT - s_2 dp + [i' + mk' - c'(h' + 2mi' + m^2k')]\,dc' \\
&\qquad - [i'' + mk'' - c''(h'' + 2mi'' + m^2k'')]\,dc'' = 0 \\
&\frac{r_3}{T}\,dT - s_3 dp - c'(h' + 2mi' + m^2k')\,dc' \\
&\qquad + c''(h'' + 2mi'' + m^2k'')\,dc'' = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Die vierte Gleichung des Systems (20) ist durch (21) identisch erfüllt. Setzen wir zur Abkürzung:

$$\left.\begin{aligned}
[h' + mi' - c'(h' + 2mi' + m^2k')] &= a_1 \\
[h'' + mi'' - c''(h'' + 2mi'' + m^2k'')] &= -b_1 \\
[i' + mk' - c'(h' + 2mi' + m^2k')] &= a_2 \\
[i'' + mk'' - c''(h'' + 2mi'' + m^2k'')] &= -b_2 \\
c'(h' + 2mi' + m^2k') &= -a_3 \\
c''(h'' + 2mi'' + m^2k'') &= b_3,
\end{aligned}\right\} \tag{23}$$

so erhält das Gleichungssystem (22) folgende übersichtliche Form:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{r_1}{T}\,dT - s_1 dp + a_1 dc' + b_1 dc'' &= 0 \\
\frac{r_2}{T}\,dT - s_2 dp + a_2 dc' + b_2 dc'' &= 0 \\
\frac{r_3}{T}\,dT - s_3 dp + a_3 dc' + b_3 dc'' &= 0.
\end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Vorstehendes Gleichungssystem (24) muss also befriedigt sein, wenn zwei koexistierende Phasen, deren Zusammensetzung auf einer Geraden CD liegt, bei Änderung von Druck und Temperatur solche Konzentrationsänderungen erleiden, dass ihre Zusammensetzung wiederum auf dieser Geraden liegt. Es sind hier vier Differentiale durch drei Differentialgleichungen miteinander verknüpft. Danach wären durch Angabe von einem Differentiale, etwa der Druckänderung dp oder der Temperaturänderung dT die drei übrigen bestimmt. Eine Änderung des Druckes allein ohne gleichzeitige Änderung der Temperatur und umgekehrt wäre mit den Gleichgewichtsbedingungen nicht verträglich.

Das System wäre nicht divariant, wie ein zweiphasiges Zweistoffsystem, sondern monovariant, wie ein zweiphasiges Einstoffsystem. Die dem Charakter des Systems entsprechenden zwei Freiheiten (vgl. S. 14) können nur dann vorhanden sein, wenn eine der drei Gleichungen des Gleichungssystems (24) eine Folge der beiden andern ist. Dann müssen zwischen den Koeffizienten dieser Gleichungen die folgenden linearen Beziehungen bestehen:

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1 r_1 + \lambda_2 r_2 + \lambda_3 r_3 &= 0 \\ \lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2 + \lambda_3 s_3 &= 0 \\ \lambda_1 a_1 + \lambda_2 a_2 + \lambda_3 a_3 &= 0 \\ \lambda_1 b_1 + \lambda_2 b_2 + \lambda_3 b_3 &= 0\,. \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

Diese vier Gleichungen müssen durch Werte von λ_1, λ_2, λ_3 befriedigt werden, die nicht sämtlich Null sind. Zur Bestimmung der Verhältnisse $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ und $\frac{\lambda_3}{\lambda_1}$, auf die es hier nur ankommt, genügen zwei der vorstehenden Gleichungen. Wir wählen die beiden letzten und erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\lambda_2}{\lambda_1} &= \frac{-a_1 b_3 + a_3 b_1}{a_2 b_3 - a_3 b_2} \\ \frac{\lambda_3}{\lambda_1} &= \frac{a_1 b_2 - a_2 b_1}{a_2 b_3 - a_3 b_2}\,. \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

Dadurch gehen die erste und zweite Gleichung über in die folgenden:

$$r_1 (a_2 b_3 - a_3 b_2) + r_2 (-a_1 b_3 + a_3 b_1) + r_3 (a_1 b_2 - a_2 b_1) = 0\,, \quad (27)$$

$$s_1 (a_2 b_3 - a_3 b_2) + s_2 (-a_1 b_3 + a_3 b_1) + s_3 (a_1 b_2 - a_2 b_1) = 0\,. \quad (28)$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergeben sich die Gleichungen (29) und (30):

$$a_1 (r_2 s_3 - r_3 s_2) + a_2 (-r_1 s_3 + r_3 s_1) + a_3 (r_1 s_2 - r_2 s_1) = 0, \quad (29)$$

$$b_1 (r_2 s_3 - r_3 s_2) + b_2 (-r_1 s_3 + r_3 s_1) + b_3 (r_1 s_2 - r_2 s_1) = 0, \quad (30)$$

während umgekehrt aus (29) und (30) die Gleichungen (27) und (28) folgen. Endlich erhält man noch die Gleichung (31):

$$\begin{aligned} &(r_1 s_2 - r_2 s_1) : (r_2 s_3 - r_3 s_2) : (r_1 s_3 - r_3 s_1) \\ &= (a_1 b_2 - a_2 b_1) : (a_2 b_3 - a_3 b_2) : (a_1 b_3 - a_3 b_1). \end{aligned} \quad (31)$$

Die Gleichungen (27) und (28), welche wir auch in folgender Form:

$$\begin{vmatrix} r_1 & a_1 & b_1 \\ r_2 & a_2 & b_2 \\ r_3 & a_3 & b_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (27)$$

$$\begin{vmatrix} s_1 & a_1 & b_1 \\ s_2 & a_2 & b_2 \\ s_3 & a_3 & b_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (28)$$

schreiben können, müssen also erfüllt sein, damit Grössen λ_1, λ_2, λ_3 so bestimmt werden können, dass die oben gegebenen linearen Relationen zwischen den Koeffizienten der Gleichungen (24) bestehen. Sie sind demnach die notwendigen Bedingungen dafür, dass in einem zweiphasigen Dreistoffsysteme, für dessen Konzentrationen die Beziehungen:

$$\frac{c_2'}{c_1'} = \frac{c_2''}{c_1''} = m$$

nicht nur für eine einzige Temperatur T und einen einzigen Druck p, sondern auch für die benachbarte Temperatur $T + dT$ und den benachbarten Druck $p + dp$ gelten, Temperatur und Druck unabhängig voneinander geändert werden können, d. h. damit ein solches System das Verhalten eines zweiphasigen Zweistoffsystems zeigt.

Es soll gezeigt werden, dass diese Bedingungen auch hinreichend sind. Wir können nämlich dem Gleichungssystem (20) S. 15, in welchem nur die Beziehung $\frac{c_2'}{c_1'} = \frac{c_2''}{c_1''} = m$ angenommen ist, unter Benutzung der Abkürzungen (23) S. 16 folgende Form geben:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{r_1}{T} dT - s_1 dp + a_1 dc' + b_1 dc'' \\
&\qquad + [(1-c')i' - mc'k'](dc_2' - mdc_1') \\
&\qquad - [(1-c'')i'' - mc''k''](dc_2'' - mdc_1'') = 0 \\
&\frac{r_2}{T} dT - s_2 dp + a_2 dc' + b_2 dc'' \\
&\qquad + [-c'i' + (1-mc')k'](dc_2' - mdc_1') \\
&\qquad - [-c''i'' + (1-mc'')k''](dc_2'' - mdc_1'') = 0 \\
&\frac{r_3}{T} dT - s_3 dp + a_3 dc' + b_3 dc'' \\
&\qquad - [c'i' + mc'k'](dc_2' - mdc_1') \\
&\qquad + (c''i'' + mc''k''](dc_2'' - mdc_1'') = 0 \\
&\qquad (M_1' + M_2' + M_3')(dc_2' - mdc_1') \\
&\qquad\qquad + (M_1'' + M_2'' + M_3'')(dc_2'' - mdc_1'') = 0
\end{aligned}\right\}$$

Es ist zu zeigen, dass bei Gültigkeit von (27) und (28) die Differenzen $(dc_2' - mdc_1')$ und $(dc_2'' - mdc_1'')$ Null sein müssen.

Die vierte Gleichung im vorstehenden Systeme zeigt, dass die beiden Differenzen $(dc_2' - mdc_1')$ und $(dc_2'' - mdc_1'')$ entgegengesetztes Vorzeichen haben müssen.

Eliminiert man dagegen aus den drei ersten Gleichungen dc' und dc'', so werden bei Gültigkeit von (27) und (28) die Koeffizienten von dp und dT Null, und man erhält:

$$(h'k' - i'^2)(h'' + 2mi'' + m^2k'')(dc_2' - mdc_1') \\ - (h''k'' - i''^2)(h' + 2mi' + m^2k')(dc_2'' - mdc_1'') = 0.$$

Nun verlangt die Stabilitätsbedingung (12) S. 11:

$$h'k' - i'^2 > 0 \quad \text{und} \quad h''k'' - i''^2 > 0.$$

Da dann auch:

$$h + 2mi + m^2k = \frac{1}{h}[(h + mi)^2 + m^2(hk - i^2)] > 0$$

ist, so müssen hiernach die beiden Differenzen $(dc_2' - mdc_1')$ und $(dc_2'' - mdc_1'')$ das gleiche Vorzeichen haben. Daraus folgt, dass sie Null sein müssen. Dieses Resultat ist unabhängig davon, in welchem Verhältnisse Temperatur- und Druckänderung zueinander stehen, da vermöge der Gültigkeit von (27) und (28) die Koeffizienten von dp und dT einzeln Null werden. Demnach sind unsere Bedingungen hinreichend.

Zwischen a_1, a_2, a_3 und c' einerseits und zwischen b_1, b_2, b_3 und c'' anderseits bestehen, wie aus (23) S. 16 ohne weiteres ersichtlich, die Beziehungen:

$$\left.\begin{array}{r} a_1c' + ma_2c' + a_3(1 - c' - mc') = 0 \\ \text{und} \quad b_1c'' + mb_2c'' + b_3(1 - c'' - mc'') = 0 \end{array}\right\}. \qquad (32)$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich:

$$c' - c'' = \frac{a_1b_3 - a_3b_1 + m(a_2b_3 - a_3b_2)}{[a_1 + ma_2 - (m+1)a_3][b_1 + mb_2 - (m+1)b_3]}.$$

Daraus folgt, dass die Bedingungen (27) und (28) nicht dadurch erfüllt werden können, dass zwei der in den Klammern stehenden Differenzen (Unterdeterminanten) und damit auch die dritte Null sind. Denn dann müsste gemäss vorstehender Gleichung $c' = c''$ sein, ein singulärer Fall, den wir (S. 14) ausgeschlossen haben.

Wir wollen die Bedingungen (19), (27), (28), welche für die Existenz einer unüberschreitbaren Linie im ternären System notwendig und hinreichend sind, als **allgemeine Bedingungsgleichungen für die unüberschreitbare Linie** oder kurzweg als **allgemeine Bedingungsgleichungen** bezeichnen. Speziell bewirkt die Gültigkeit von (27) in Verbindung mit (19), dass die Gerade CD (Fig. 1, S. 2) einer bei konstant gehaltenem Drucke vorgenommenen Temperaturänderung gegenüber, die von (28) in Verbindung mit (19), dass sie einer bei konstant gehaltener Temperatur vorgenommenen Druckänderung gegenüber unüberschreitbar ist. Würde also jeweils nur eine der Bedingungen (27) und (28) in Verbindung mit (19) erfüllt sein, so

hätte man es mit dem von W. Ostwald (vgl. S. 6) diskutierten Falle der unüberschreitbaren Geraden zu tun.

Die gleichzeitige Erfüllung der Bedingungen (19), (27) und (28) bewirkt, dass die Gerade *CD* auch einer gleichzeitig vorgenommenen Temperatur- und Druckänderung gegenüber unüberschreitbar ist. Innerhalb des Temperatur- und Druckgebietes, in dem (19), (27) und (28) Geltung haben, ist demgemäss die Lage von *CD* von Temperatur und Druck unabhängig, sie stellt eine unüberschreitbare Gerade in dem von uns angenommenen Sinne (vgl. S. 6) dar.

Da die Gleichgewichtsbedingungen im Dreistoffsystem von den gewählten Einheiten unabhängig sind (siehe S. 12), so erleiden auch die allgemeinen Bedingungsgleichungen für die unüberschreitbare Linie keine Veränderung, wenn man von Gewichtseinheiten zu willkürlichen Einheiten übergeht.

Lösung der allgemeinen Bedingungsgleichungen für die unüberschreitbare Linie. Gestalt der Gleichgewichtsflächen im Konzentrationstemperatur- und Konzentrationsdruckdiagramm.

Unsere allgemeinen Bedingungsgleichungen für die unüberschreitbare Linie enthalten keinerlei speziellen Voraussetzungen über den Molekularzustand der beiden koexistierenden Phasen und stellen daher die Bedingungen dafür, dass, Gleichgewicht vorausgesetzt, ein Gemisch zweier Stoffe einem dritten gegenüber die Rolle eines einheitlichen Stoffes spielt, in der allgemeinsten Form dar. Solange wir über die in beiden Phasen auftretenden Molekülarten und damit über die Funktion ζ keine speziellen Annahmen machen wollen, erscheint eine Diskussion der Bedingungsgleichungen (19) nicht durchführbar, da diese Gleichungen die Funktion ζ selber und ihre ersten Ableitungen nach den Konzentrationen, ausser diesen jedoch nur noch die Konzentrationen enthalten. In den Bedingungsgleichungen (27) und (28) treten dagegen (in *a* und *b*) von den auf die Funktion ζ bezüglichen Grössen nur deren zweite Ableitungen nach den Konzentrationen, und ferner ausser den Konzentrationen auch noch die Wärmetönungen *r* und die Volumänderungen *s* auf. Diese Bedingungsgleichungen ergeben sich dadurch, dass eine der drei Gleichungen des Gleichungssystems (24) S. 16 aus den andern folgen muss. Von diesen drei Gleichungen beziehen sich die beiden ersten auf die virtuellen Verschiebungen der beiden Komponenten *A* und *B*, die dritte auf die der Komponente *C*. Nun sind *A* und *B* diejenigen Komponenten, deren Mischung sich unter den gegebenen Umständen *C* gegenüber wie ein einheitlicher Stoff verhält. Es erscheint

daher die Annahme von vornherein plausibel, dass das Abhängigkeitsverhältnis zwischen jenen drei Gleichungen darin besteht, dass die beiden ersten Gleichungen auseinander folgen. Diese Annahme, nach der in den Gleichungen (25):

$$\lambda_3 = 0$$

ist, lässt sich, wie S. 31 ausgeführt wird, für spezielle Fälle exakt begründen. An dieser Stelle soll nur gezeigt werden, dass sie die einfachste und naturgemässe ist.

Für ein zweiphasiges Zweistoffsystem haben die den Gleichungen (8), (9), (10) entsprechenden Gleichungen folgende Form:

$$\frac{r_1}{T} dT - s_1 dp - \frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c'^2} c' dc' + \frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c''^2} c'' dc'' = 0,$$

$$\frac{r_2}{T} dT - s_2 dp + \frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c'^2} (1 - c') dc' - \frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c''^2} (1 - c'') dc'' = 0.$$

In diesen Gleichungen entsprechen die Grössen c, r, s, ζ hinsichtlich ihrer Bedeutung den gleich bezeichneten Grössen in den Gleichungen (8), (9), (10)[1]).

Anderseits erhält man aus (24) S. 16, wenn man die zweite Gleichung mit m multipliziert, zur ersten addiert und die so erhaltene Summe durch $(m+1)$ dividiert, während man die dritte Gleichung unverändert lässt, folgende zwei Gleichungen:

$$\frac{r_1 + m r_2}{m+1} \frac{dT}{T} - \frac{s_1 + m s_2}{m+1} dp + \frac{a_1 + m a_2}{m+1} dc' + \frac{b_1 + m b_2}{m+1} dc'' = 0,$$

$$r_3 \frac{dT}{T} - s_3 dp + a_3 dc' + b_3 dc'' = 0.$$

Diese beiden Gleichungen sind den obigen, für Zweistoffsysteme geltenden vollkommen analog. Es tritt hier nur an Stelle des einen Bestandteiles das Gemisch D der beiden Stoffe A und B, dessen Zusammensetzung:

1 Teil A + m Teile B ist.

Bezüglich der Koeffizienten von dp und dT ist dies ohne weiteres ersichtlich, denn $\frac{r_1 + m r_2}{m+1}$ und $\frac{s_1 + m s_2}{m+1}$ sind die auf die Einheit von $(A + mB)$ bezogenen Werte, die sich nach der Mischungsregel aus den auf die Komponenten A und B bezüglichen Grössen r_1, s_1, r_2 und s_2 berechnen. Bezüglich der Koeffizienten von dc' und dc'' erkennt man es nach einer einfachen Umformung mit Hilfe der zwischen a_1, a_2, a_3

[1]) Näheres siehe Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 365 (1908).

und c', sowie zwischen b_1, b_2, b_3 und c'' bestehenden Beziehungen (32) S. 19.

Unser Dreistoffsystem würde mithin in jeder Beziehung einem Zweistoffsysteme gleichen, wenn statt der beiden ersten, auf die voneinander unabhängigen virtuellen Verschiebungen von A und B bezüglichen Gleichungen in (24) nur eine einzige vorhanden wäre, welche sich auf die virtuelle Verschiebung der Mischung $(A + mB)$ bezieht. Daher liegt es am nächsten, anzunehmen, dass jene beiden ersten Gleichungen im vorliegenden Falle, in dem die betr. Mischung sich wie ein einheitlicher Stoff verhält, nur eine einzige Gleichung darstellen, das heisst, dass die eine aus der andern folgt.

Setzen wir nun in den Gleichungen (25):

$$\lambda_3 = 0,$$

so ist das Verhältnis $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ schon durch eine Gleichung bestimmt. In diesem Falle erhalten wir daher statt der beiden Bedingungsgleichungen (27) und (28) die nachfolgenden drei Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{r_1}{r_2} &= \frac{s_1}{s_2}, \\ \frac{a_1}{a_2} &= \frac{s_1}{s_2}, \\ \frac{b_1}{b_2} &= \frac{s_1}{s_2}. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Bezeichnen wir das Verhältnis $\frac{s_1}{s_2}$ mit ϖ:

$$\frac{s_1}{s_2} = \varpi,$$

so nehmen unter Berücksichtigung von (23) S. 16 die beiden letzten Gleichungen in (33) die Form an:

$$\left.\begin{aligned} h'(1 - c' + \varpi c') + i'(m - \varpi + 2m\varpi c' - 2mc') \\ + mk'(m\varpi c' - \varpi - mc') = 0, \\ h''(1 - c'' + \varpi c'') + i''(m - \varpi + 2m\varpi c'' - 2mc'') \\ + mk''(m\varpi c'' - \varpi - mc'') = 0 \end{aligned}\right\}. \tag{34}$$

Die Gleichungen (34) in Verbindung mit der Gleichung:

$$r_1 s_2 = r_2 s_1 \tag{35}$$

bilden also eine Lösung der allgemeinen Bedingungsgleichungen (27) und (28), welche darin besteht, dass die entsprechenden Glieder der beiden ersten Horizontalreihen der Determinanten einander proportional sind.

Es ist schon S. 7 darauf hingewiesen, dass die Beziehung:

$$r_1 s_2 = r_2 s_1$$

dieselbe ist, welche notwendig und hinreichend ist, damit die Zusammensetzung eines binären, ausgezeichneten Gemisches vom Druck, resp. von der Temperatur unabhängig ist. Nach Gleichung (35) wird man annehmen, dass diese Beziehung auch bei Zutritt eines dritten Stoffes fortbesteht, wenn das ausgezeichnete Gemisch sich diesem dritten Stoffe gegenüber wie ein einheitlicher Stoff verhält.

Der Einfluss einer unüberschreitbaren Linie auf die Gestalt der Gleichgewichtsflächen im Konzentrationstemperaturdiagramm (p konstant) ist ganz analog dem im Konzentrationsdruckdiagramm (T konstant). Wir können uns daher auf die Untersuchung des erstern beschränken. Nehmen wir an, das Zweistoffsystem AB entspräche dem in Fig. 2, S. 3 dargestellten Typus. Der Umstand, dass CD eine unüberschreitbare Linie ist, wird sich dadurch zu erkennen geben, dass die beiden Kurven $C_1 D_1$,

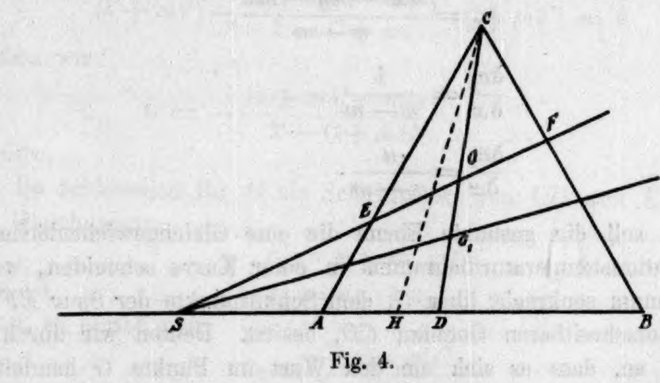


Fig. 4.

deren gemeinsame Projektion auf die Konzentrationsebene die Gerade CD ist, sozusagen als Rücken auf den beiden Gleichgewichtsflächen $A_1 D_1 B_1 C_1$ (siehe S. 2) ausgeprägt sein werden. Näheres ergibt sich mit Hilfe von (34), wenn man untersucht, welche Lage eine auf der Konzentrationsebene senkrecht stehende Ebene haben muss, damit sie zunächst die eine Gleichgewichtsfläche in einer Kurve mit einem Maximum (oder allgemein mit einem Punkte mit horizontaler Tangente) schneidet, dessen Projektion auf die Konzentrationsebene in einen gegebenen Punkt G der unüberschreitbaren Geraden CD fällt (Fig. 4). Die Spur der gesuchten Ebene auf der Konzentrationsebene sei die Gerade EF, ihre Gleichung sei:

$$c_2 = uc_1 + v.$$

Zur Darstellung der Zusammensetzung führen wir an Stelle der bisherigen Achsen CA (c_1-Achse) und CB (c_2-Achse) zwei neue Achsen ein, und zwar unsere unüberschreitbare Gerade CD als Y-Achse, die Spur EF der gesuchten Ebene als X-Achse. Nun ist in den ursprünglichen Koordinaten die Gleichung der unüberschreitbaren Geraden CD

$$c_2 = mc_1,$$

da wir sie zur Y-Achse ($x = 0$) machen, können wir setzen:

$$x = c_2 - mc_1.$$

Da wir die Gerade EF mit der Gleichung $c_2 = uc_1 + v$ als X-Achse ($y = 0$) wählen, können wir weiterhin setzen:

$$y = c_2 - uc_1 - v.$$

Daraus ergibt sich:

$$c_1 = \frac{x - y - v}{u - m},$$

$$c_2 = \frac{ux - my - mv}{u - m},$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial x} = \frac{1}{u - m},$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial x} = \frac{u}{u - m}.$$

Nun soll die gesuchte Ebene die eine Gleichgewichtsfläche des Konzentrationstemperaturdiagramms in einer Kurve schneiden, welche ein Maximum senkrecht über G, dem Schnittpunkte der Spur EF und der unüberschreitbaren Geraden CD, besitzt. Deuten wir durch den Index G an, dass es sich um den Wert im Punkte G handelt, so soll also:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_G = 0 \quad \text{sein,}$$

woraus sich:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c_1}\right)_G \frac{\partial c_1}{\partial x} + \left(\frac{\partial T}{\partial c_2}\right)_G \frac{\partial c_2}{\partial x} = 0,$$

oder:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c_1}\right)_G + \left(\frac{\partial T}{\partial c_2}\right)_G u = 0$$

ergibt.

Die Gleichungen (13) und (14) S. 12 enthalten die bei konstant gehaltenem Drucke zwischen T, c_1 und c_2 für beide Phasen bestehenden Beziehungen. Betrachten wir T als Funktion der beiden unabhängigen Variabeln c_1 und c_2, so ist für die erste Phase:

$$\frac{\partial T}{\partial c_1'} = -T \frac{h'(c_1''-c_1') + i'(c_2''-c_2')}{r_1 c_1'' + r_2 c_2'' + r_3(1-c_1''-c_2'')},$$

$$\frac{\partial T}{\partial c_2'} = -T \frac{i'(c_1''-c_1') + k'(c_2''-c_2')}{r_1 c_1'' + r_2 c_2'' + r_3(1-c_1''-c_2'')}.$$

Da nun für G als Punkt der unüberschreitbaren Geraden:

$$c_2' = mc_1'$$

und ebenso für die koexistierende Phase:

$$c_2'' = mc_1'' \quad \text{ist,}$$

so geht die Gleichung $\left(\frac{\partial T}{\partial c_1}\right)_G + \left(\frac{\partial T}{\partial c_2}\right)_G u = 0$ über in:

$$(h' + mi') + u(i' + mk') = 0.$$

Weiterhin ergibt sich aus (34) für G als Punkt der unüberschreitbaren Linie, wenn wir statt c' C setzen:

$$(h' + mi') - \frac{\omega + mC - m\omega C}{1 - C + \omega C}(i' + mk') = 0,$$

so dass wir:

$$u = \frac{\omega + mC - m\omega C}{1 - C + \omega C}$$

erhalten.

Da schliesslich für G als Schnittpunkt von CD und EF die beiden Gleichungen:

$$c_2 = mc_1 = mC$$

und:

$$c_2 = uc_1 + v$$

gelten, so ergibt sich:

$$v = \frac{(m + \omega)C}{1 - C + \omega C}.$$

Somit erhalten wir als Gleichung der Spur der gesuchten Ebene:

$$c_2 = -\frac{\omega + mC - m\omega C}{1 - C + \omega C} c_1 + \frac{(m + \omega)C}{1 - C + \omega C}, \tag{36}$$

worin C die auf den Punkt G bezügliche Konzentration c_1 bedeutet.

Von den der ersten Phase eigentümlichen Konstanten h', i', k' findet sich keine in (36). Daraus ergibt sich, dass eine auf der Konzentrationsebene senkrecht stehende Ebene, wenn sie die Gleichgewichtsfläche für die erste Phase in einer Kurve mit einem senkrecht über G liegenden Maximum schneidet, dieses auch bezüglich der Gleichgewichtsfläche für die zweite Phase tut. Es fallen mithin die Projektionen beider Maxima auf die Konzentrationsebene in denselben Punkt der unüberschreitbaren Geraden CD.

Ferner ergeben sich, wenn wir ω als konstant annehmen, die Koordinaten des Schnittpunktes S (Fig. 4) der Geraden EGF mit einer zweiten gleicher Eigenschaft, die durch den Punkt G_1 mit der Konzentration C_1 geht, zu:

$$c_1 = \frac{1}{1-\omega}$$

und:

$$c_2 = \frac{-\omega}{1-\omega},$$

sind also unabhängig von den den betreffenden Geraden eigentümlichen Konstanten C und C_1. Unter dieser Annahme schneiden sich demnach die Spuren aller dieser Ebenen auf der Konzentrationsebene in einem Punkte S, welcher, da $c_1 + c_2 = 1$ ist, auf der Geraden AB liegt. Konstruiert man die gestrichelte Hilfslinie CH mit der Gleichung:

$$c_2 = \omega c_1,$$

der eine physikalische Bedeutung nicht zukommt, so sind die Punkte S, A, H, B harmonische Punkte, und zwar ist S dem Punkte H zugeordnet. Da ω positiv ist, so liegt S stets ausserhalb des Dreiecks ABC. Ist $\omega = 1$, was wir durch passende Wahl der Einheiten stets erreichen können, so liegt S im Unendlichen, die Schnitte, welche die Gleichgewichtsflächen in Kurven mit einem senkrecht über der unüberschreitbaren Geraden liegenden Maximum schneiden, müssen in diesem Falle parallel zu AB geführt werden.

Nach obigem haben also die auf den beiden Gleichgewichtsflächen im Konzentrationstemperaturdiagramm (Fig. 2, S. 3) verlaufenden Kurven C_1D_1, deren gemeinsame Projektion auf die Konzentrationsebene die unüberschreitbare Gerade CD ist, folgende Eigenschaft: Durch jeden Punkt von ihnen lässt sich eine auf der Konzentrationsebene senkrecht stehende Ebene legen, welche die beiden Gleichgewichtsflächen in Kurven mit einem Maximum schneidet. Diese Maxima liegen in den Schnittpunkten der Ebene mit den beiden Kurven C_1D_1 und fallen demnach bei der Projektion auf die Konzentrationsebene in den gleichen Punkt, nämlich in den Schnittpunkt der Ebene mit der unüberschreitbaren Geraden CD. Die Spuren aller dieser Ebenen auf der Konzentrationsebene schneiden die Linie AB ausserhalb des Dreiecks ABC und strahlen, sofern ω konstant ist, von dem gleichen Punkte S der Verlängerung von AB (Fig. 4, S. 23) aus.

Schnittpunkt zweier unüberschreitbarer Linien.

Wenn ausser der unüberschreitbaren Linie CD (Fig. 1, S. 2) mit der Gleichung:

$$\frac{c_2''}{c_1''} = \frac{c_2'}{c_1'}$$

noch eine zweite, etwa vom Punkte A ausgehende, vorhanden ist, deren Gleichung:

$$\frac{c_2''}{1 - c_1'' - c_2''} = \frac{c_2'}{1 - c_1' - c_2'}$$

sein möge, so ist für den Schnittpunkt dieser beiden Geraden:

$$c_1'' = c_1'$$

und:

$$c_2'' = c_2'.$$

Wir treffen hier also auf den bisher (S. 14) ausgeschlossenen singulären Fall, dass die beiden koexistierenden Phasen die gleiche prozentische Zusammensetzung haben. Aus (13) und (14) S. 12 folgt, dass die beiden Gleichgewichtsflächen im Konzentrationstemperaturdiagramm (und ebenso in dem ensprechenden Konzentrationsdruckdiagramm) eine horizontale Tangentialebene haben.

Gehen wir von dem ursprünglichen Gleichgewichtszustande zu einem benachbarten über, so bleibt, solange die beiden Geraden ihre Lage nicht ändern, auch die Lage ihres Schnittpunktes unverändert. In solchem Falle ändern demnach auch die beiden ursprünglich gleich zusammengesetzten Phasen ihre Zusammensetzung nicht, es ist:

$$dc_1' = dc_2' = dc_1'' = dc_2'' = 0.$$

Wir wollen auch hier wieder annehmen, dass die Lage der beiden Geraden von Temperatur und Druck unabhängig ist, so dass sie sowohl Druck- als auch Temperaturänderungen gegenüber unüberschreitbar sind. Dann ergeben sich für ihren Schnittpunkt aus (20) S. 15 folgende drei Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{r_1}{T}\,dT - s_1 dp &= 0 \\ \frac{r_2}{T}\,dT - s_2 dp &= 0 \\ \frac{r_3}{T}\,dT - s_3 dp &= 0 \end{aligned}\right\},$$

welche, da das System als zweiphasiges System jedenfalls eine Freiheit besitzt, durch von Null verschiedene Werte von dT und dp gleichzeitig befriedigt werden müssen. Dieses ist aber nur möglich, wenn:

$$\frac{r_1}{s_1} = \frac{r_2}{s_2} = \frac{r_3}{s_3} \quad \text{ist.}$$

Der Schnittpunkt zweier solcher, für Temperatur- und Druckänderungen unüberschreitbarer Linien entspricht demnach einer ternären Verbindung. Die Beziehungen zwischen den bei der virtuellen Verschiebung der Bestandteile einer ternären Verbindung auftretenden Wärmetönungen r_1, r_2, r_3 und Volumenänderungen s_1, s_2, s_3 sind ganz analog derjenigen für eine binäre Verbindung (vgl. S. 5).

Für eine Phase gelten die Gasgesetze.

Zum Schlusse soll untersucht werden, was die Gleichungen (34) und (35) für eine den Gasgesetzen gehorchende Phase aussagen. Hierzu müssen wir den Molekularzustand dieser Phase kennen, und wir nehmen an, dass, praktisch wenigstens, ausser den in nur einer Molekülart auftretenden Komponenten A, B und C nur noch eine vierte Molekülart D vorhanden ist, welche aus A und B nach der Gleichung:

$$xA + yB = zD,$$

oder, wenn wir $\frac{x}{z} = v$ und $\frac{y}{z} = w$ setzen, nach der Gleichung:

$$vA + wB = D$$

entsteht. Bezüglich des Molekularzustandes der zweiten Phase können wir uns spezieller Annahmen enthalten.

Wir beziehen die Konzentrationen auf die Molekulargewichte der unabhängigen Bestandteile als Einheiten und nennen sie demgemäss γ_1 und γ_2 (näheres betr. der Bezeichnungen s. S. 12). Die Volumänderungen der zweiten Phase sollen gegenüber denen der Gasphase vernachlässigt werden. Dann wären, wenn keine Verbindung zwischen A und B existierte, die Grössen S_1, S_2 und S_3, welche die bei den virtuellen Verschiebungen je eines Mols der Bestandteile A, B, C stattfindenden Volumänderungen angeben, einander gleich. Diese Gleichheit wird im allgemeinen nicht bestehen, wenn A und B zu einer Verbindung D zusammentreten, da beispielsweise mit der virtuellen Verschiebung der beiden Bestandteile A und B eine Rückbildung der Verbindung D aus diesen ihren Dissociationsprodukten verbunden ist. Es lässt sich aber mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes zeigen[1]), dass bei den Zusammen-

[1]) R. Ruer, Über die Volumenänderungen und Wärmetönungen, welche auftreten, wenn die Bestandteile einer einheitlich verdampfenden Verbindung einzeln in den Gasraum übergeführt werden. Arrhenius-Jubelband II, Zeitschr. f. physik. Chemie 70 (1909).

setzungen, bei denen A und B im Verhältnisse $v:w$ (wie in der Verbindung D) vorhanden sind, die Gleichheit der auf A und B bezüglichen Grössen S_1 und S_2 erhalten bleibt, da beide in gleichem Verhältnisse geändert werden. (Das Resultat der loc. cit. mitgeteilten Betrachtungen bleibt ungeändert, wenn man die Gegenwart eines indifferenten Stoffes annimmt.) Es ist also für die Zusammensetzungen, für die die Beziehung $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{w}{v}$ $(= m)$ gilt:

$$\frac{S_1}{S_2} = \omega = 1,$$

und die Gleichungen (34) und (35) S. 22 (vgl. auch S. 12 und 20) nehmen folgende einfache Form der Gleichungen (37) und (38) an:

$$\left.\begin{aligned} H' - I' &= m(K' - I') \\ H'' - I'' &= m(K'' - I'') \end{aligned}\right\}, \tag{37}$$

$$R_1 = R_2. \tag{38}$$

Wenn keine Verbindung aufträte, würde sich das thermodynamische Potential μ' eines Mols der ersten Phase in folgender Form darstellen:

$$\mu' = \gamma_1'(P_1 + RT \log \gamma_1') + \gamma_2'(P_2 + RT \log \gamma_2') + (1 - \gamma_1' - \gamma_2')(P_3 + RT \log [1 - \gamma_1' - \gamma_2']),$$

worin P_1, P_2 und P_3 von den Konzentrationen unabhängig sind. Dann erhält man:

$$H' = \frac{\partial^2 \mu'}{\partial^2 \gamma_1'^2} = \frac{RT}{\gamma_1'} + \frac{RT}{1 - \gamma_1' - \gamma_2'}$$

$$I' = \frac{\partial^2 \mu'}{\partial \gamma_1' \partial \gamma_2'} = \frac{RT}{1 - \gamma_1' - \gamma_2'}$$

$$K' = \frac{\partial^2 \mu'}{\partial \gamma_2'^2} = \frac{RT}{\gamma_2'} + \frac{RT}{1 - \gamma_1' - \gamma_2'},$$

woraus sich für alle Konzentrationen die Beziehung:

$$H' - I' = \frac{\gamma_2'}{\gamma_1'}(K' - I')$$

ergibt.

Wenn nun A und B zu der Verbindung D zusammentreten können, so behält die Beziehung:

$$H' - I' = \frac{\gamma_2'}{\gamma_1'}(K' - I')$$

ganz ebenso wie die Beziehung $S_1 = S_2$ ihre Gültigkeit bei für alle Zusammensetzungen, für die $\frac{\gamma_2'}{\gamma_1'} = \frac{w}{v}$ $(= m)$ ist, in denen demnach

A und B in dem gleichen Verhältnisse, wie in der Verbindung D auftreten. Bezeichnen wir nämlich die Anzahl Mole der Verbindung D, die in einem Mol der ersten Phase gebildet werden, mit ε', so ergibt sich das thermodynamische Potential μ' eines Mols dieser Phase in folgender Form:

$$\mu' = (\gamma_1' - v\varepsilon')\left(P_1 + RT \log \frac{\gamma_1' - v\varepsilon'}{1 + \varepsilon'(1 - v - w)}\right)$$
$$+ (\gamma_2' - w\varepsilon')\left(P_2 + RT \log \frac{\gamma_2' - w\varepsilon'}{1 + \varepsilon'(1 - v - w)}\right)$$
$$+ (1 - \gamma_1' - \gamma_2')\left(P_3 + RT \log \frac{1 - \gamma_1' - \gamma_2'}{1 + \varepsilon'(1 - v - w)}\right)$$
$$+ \varepsilon'\left(P_4 + RT \log \frac{\varepsilon'}{1 + \varepsilon'(1 - v - w)}\right).$$

Da nun wegen des zwischen A, B und D bestehenden Gleichgewichtes:

$$v\left(P_1 + RT \log \frac{\gamma_1' - v\varepsilon'}{1 + \varepsilon'(1 - v - w)}\right)$$
$$+ w\left(P_2 + RT \log \frac{\gamma_2' - w\varepsilon'}{1 + \varepsilon'(1 - v - w)}\right)$$
$$= P_4 + RT \log \frac{\varepsilon'}{1 + \varepsilon'(1 - v - w)}$$

ist, so erhalten wir hierdurch:

$$\mu' = \gamma_1'(P_1 + RT \log [\gamma_1' - v\varepsilon'])$$
$$+ \gamma_2'(P_2 + RT \log [\gamma_2' - w\varepsilon'])$$
$$+ (1 - \gamma_1' - \gamma_2')(P_3 + RT \log [1 - \gamma_1' - \gamma_2'])$$
$$- RT \log (1 + \varepsilon'[1 - v - w]).$$

Für die Abhängigkeit der Menge der Verbindung ε' von den Konzentrationen der Bestandteile γ_1' und γ_2' liefert das Massenwirkungsgesetz die Beziehung:

$$(\gamma_1' - v\varepsilon')^v (\gamma_2' - w\varepsilon')^w = K\varepsilon'(1 + \varepsilon'[1 - v - w])^{v + w - 1},$$

worin K von den Konzentrationen unabhängig ist.

Aus diesen beiden letzten Gleichungen folgt durch entsprechende Differenzierung ohne weiteres, dass, wie oben behauptet, die Beziehung $H' - I' = \frac{\gamma_2'}{\gamma_1'}(K' - I')$ für alle Zusammensetzungen gilt, für die:

$$\frac{\gamma_2'}{\gamma_1'} = \frac{w}{v} \; (= m) \quad \text{ist.}$$

Wir erkennen daher, dass die Bedingung (37) bzw. (34) für unsere den Gasgesetzen gehorchende erste Phase auf die Gültigkeit des sog. Gibbsschen Paradoxons und seiner Folgerung, des Massenwirkungsgesetzes, herauskommt, während Bedingung (38) verlangt, dass die molekularen Verdampfungswärmen der beiden Bestandteile A und B der Verbindung aus derselben auch in Gegenwart eines dritten Stoffes C einander gleich bleiben.

Umgekehrt findet, im Falle eine der beiden Phasen den Gasgesetzen gehorcht, die S. 21 gemachte Annahme, welche uns zu den durch (34) und (35), resp. für $\omega = 1$ zu den durch (37) und (38) gegebenen Lösungen der allgemeinen Bedingungsgleichungen (27) und (28) führte, durch das Gibbssche Paradoxon ihre exakte Begründung. Auch wenn der Zustand keiner Phase die Anwendung der Gasgesetze gestattet, gilt dieses, solange beide Phasen als verdünnte Lösungen zu betrachten sind, d. h. ihre Zusammensetzung in der Nähe von C, resp. D (Fig. 1, S. 2) liegt. Hierdurch, in Verbindung mit dem Umstande, dass jene Annahme die einfachste ist und von vornherein plausibel erscheint, sind wir berechtigt, sie ausnahmslos als wohlbegründet anzusehen.

Göttingen, Institut für physik. Chemie.

Die innere Reibung in der kritischen Zone.

Von

D. E. Tsakalotos[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 09.)

Die kritische Zone kann als diejenige Zone betrachtet werden, in welcher die beiden Phasen eines binären Flüssigkeitssystems nicht nebeneinander bestehen können, sondern eine einzige Phase bilden, unter der Bedingung, dass man sich nicht zu weit entfernt von der kritischen Temperatur und der kritischen Konzentration befindet.

Diese Zone ist der direkten Beobachtung leicht zugänglich, wenn sie ungefähr bei gewöhnlicher Temperatur auftritt. Aus diesem Grunde ist das Studium der kritischen Zone vorwiegend an Systemen, für welche diese Bedingung erfüllt ist, vorgenommen worden.

Die kritische Zone wird durch eine Reihe besonders bemerkenswerter physikalisch-chemischer Eigenschaften charakterisiert. Guthrie[2]) und Rothmund[3]) haben die Erscheinung der kritischen Trübung beobachtet, d. h. der bläulichen Opaleszenz, die sich in einem Teil dieser Zone zeigt.

Konowalow[4]) hat in seinen Untersuchungen über die Dampfdrucke gezeigt, dass für eine grosse Anzahl kritischer Lösungen die Dampfspannung in der kritischen Zone von der Konzentration unabhängig ist. Ebenso ist von Antonow[5]) gezeigt worden, dass auch die Oberflächenspannungen von der Konzentration unabhängig sind, d. h. die zur Konzentrationsänderung erforderliche Arbeit ist gleich Null.

Das Studium des Koeffizienten der innern Reibung in Abhängigkeit von der Temperatur[6]) lehrt, dass diese Änderung in der kritischen Zone anomal ist und durch ein Maximum geht.

---

[1]) Aus dem Französischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Phil. Mag. [5] **18**, 504 (1884).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 446 (1898); **63**, 54 (1908).

[4]) Journ. d. Russ. chem. Ges. **34**, 738; Drud. Ann. **10**, 360 (1903).

[5]) Journ. Chim. phys. **5**, 364 (1907).

[6]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, Leipzig **1907**, II, 2, 683. — Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 54 (1908). — Friedländer, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 385 (1901).

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist das Studium des Verlaufs der Kurven der innern Reibung in der kritischen Zone, um den Einfluss der Existenz dieser Zone auf das Verhalten dieser Kurven zu bestimmen.

Die kritischen Lösungen können in drei Klassen eingeteilt werden:

1. kritische Lösungen, die einen obern kritischen Punkt aufweisen;
2. kritische Lösungen, die einen untern kritischen Punkt besitzen;
3. kritische Lösungen, die sowohl einen obern, als auch einen untern kritischen Punkt zeigen, d. h. die Kurve der gegenseitigen Löslichkeiten ist eine geschlossene Kurve.

Nach der von Rothmund[1]) und Timmermans[2]) entwickelten Theorie bilden die Lösungen der ersten und der zweiten Klasse nur einen Spezialfall der dritten Klasse; die genannten Autoren nehmen an, dass im Falle der Lösungen der beiden ersten Klassen nur ein Teil der Kurve der gegenseitigen Löslichkeit der Beobachtung zugänglich ist.

Die hier untersuchten binären Systeme gehören den drei Klassen an; aber im Falle einer geschlossenen Löslichkeitskurve können die Messungen nur in der untern kritischen Zone angeführt werden, woraus folgt, dass die Systeme der dritten Kategorie mit denjenigen der zweiten vereinigt werden können.

I. Die innere Reibung in der obern kritischen Zone.

Isobuttersäure und Wasser.

Die Isobuttersäure war von Kahlbaum bezogen und durch fraktionierte Destillation gereinigt worden. Die kritische Temperatur t_k des benutzten Präparates betrug, wie sich aus den folgenden Messungen ergibt, 23·5°.

% Isobuttersäure	Temperatur, bei welcher die Trübung auftritt
23·3	21·9
30·5	23·5
32·7	23·5
34·6	23·4
48·3	21·7

Diese Temperatur ist fast dieselbe, wie die von Smirnow[3]) bestimmte, $t_k = 23{\cdot}85°$, aber sie weicht von den von Rothmund bestimmten, $t_k = 24{\cdot}5°$[4]) und $t_k = 25{\cdot}22°$[5]), ab.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 465 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 145 (1907).
[3]) Antonow, Journ. Chim. phys. **5**, 368 (1907).
[4]) Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 455 (1898).
[5]) Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 57 (1908).

Wir haben zwei Messungsreihen ausgeführt, die eine bei 26°, d. h. bei einer Temperatur, bei welcher die Lösungen aller Konzentrationen homogen sind, und die andere bei 22° zwischen den Konzentrationen 0 bis 23·3 % und 48·3 bis 100 % in bezug auf Isobuttersäure.

Tabelle 1.

Innere Reibung des Systems Isobuttersäure und Wasser bei 26°.

$K = 0{\cdot}0002493$ [1]).

Isobuttersäure auf 100 Gewichtsteile	t_{26} (in Sekunden)	$d\frac{26}{4}$	$\eta_{26}\frac{\text{dyn}}{\text{qcm}}$
0	35·0	0·9970	0·00870
23·3	64·6	0·9984	0·01608
32·7	83·2	0·9965	0·02067
48·3	106·4	0·9936	0·02636
66·0	113·2	0·9822	0·02772
78·7	107·0	0·9714	0·02591
100	49·6	0·9441	0·01167

Tabelle 2.

Innere Reibung des Systems Isobuttersäure und Wasser bei 22°.

$K = 0{\cdot}0002500$.

Isobuttersäure auf 100 Gewichtsteile	t_{22} (in Sekunden)	$d\frac{22}{4}$	η_{22}
0	38·4	0·9979	0·009580
23·3	72·0	1·0016	0·01803
48·3	122·2	0·9942	0·03037
66·0	128·4	0·9848	0·03161
78·7	121·4	0·9746	0·02958
100	54·0	0·9481	0·01280

Die Reibung dieses Systems ist wesentlich höher als die nach der Mischungsregel berechnete (positive Kurve, Fig. 1).

Das Maximum befindet sich ungefähr bei der Konzentration von 65 % in bezug auf Isobuttersäure.

Wenn man die Reibungskurve dieses Systems mit derjenigen für normale Buttersäure vergleicht, so sieht man, dass die beiden Kurven fast den gleichen Verlauf haben, dagegen ist bei denjenigen von Essigsäure und von Propionsäure das Maximum stärker ausgeprägt[2]).

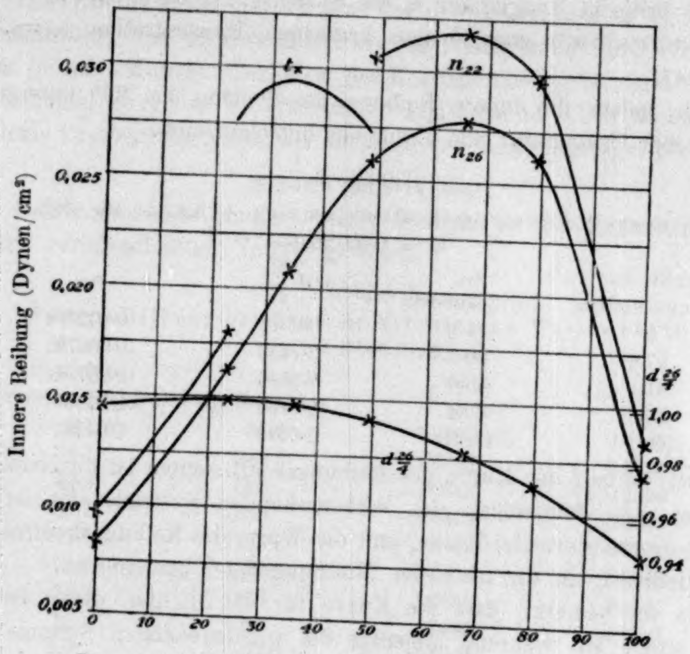
Amylen und Anilin.

Das Amylen (Trimethyläthylen) war von Kahlbaum bezogen. Es wurde mit Wasser gewaschen, über Natrium getrocknet und fraktioniert. Wir haben die zwischen 37 und 37·4° (760 mm) übergehende Fraktion verwendet.

---

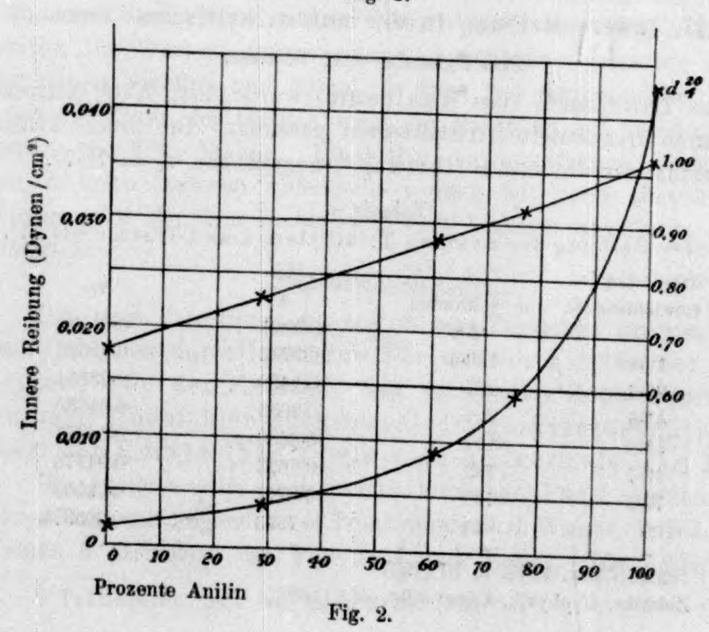
[1]) K = Konstante des Viskosimeters (Ostwald).

[2]) Tsakalotos, Compt. rend. **146, 1146** (1908).



Prozente Isobuttersäure.

Fig. 1.



Prozente Anilin

Fig. 2.

Die kritische Temperatur t_k des Systems Amylen + Anilin bei der von Konowalow[1]) angegebenen kritischen Konzentration $c_k = 45{\cdot}5$ war 14·4°.

Wir haben die innere Reibung des Systems bei 20° untersucht, bei welcher Temperatur alle Lösungen homogen sind.

Tabelle 3.

Innere Reibung des Systems Amylen + Anilin bei 20°.

$K = 0{\cdot}00025035$.

Anilin in 100 Gewichtsteilen	t_{20} (in Sekunden)	$d\frac{20}{4}$	η_{20}
0	14·2	0·6576	0·002388
27·8	20·0	0·7432	0·003721
61·1	40·6	0·8566	0·007941
76·0	60·4	0·9134	0·01381
100	171·2	1·0218	0·04380

Der Verlauf der Kurve des Reibungskoeffizienten ist durchaus verschieden von demjenigen des vorhergehenden Systems. Es ist eine hyperbolische (normale) Kurve, und die Werte des Reibungskoeffizienten sind niedriger, als die nach der Mischungsregel berechneten.

Es sei bemerkt, dass die Kurve für die Dichten dieses Systems eine Gerade ist, während diejenige des vorhergehenden Systems parabolisch verläuft und durch ein Maximum geht.

II. Innere Reibung in der untern kritischen Zone.

Triäthylamin und Wasser.

Das Triäthylamin (von Kahlbaum) wurde über *KOH* getrocknet und durch fraktionierte Kristallisation gereinigt. Die untere kritische Temperatur war die von Rothmund[2]) angegebene, $t_k = 18{\cdot}7°$.

Tabelle 4.

Innere Reibung des Systems Triäthylamin und Wasser bei 15°.

Triäthylamin in 100 Gewichtsteilen	t in Sekunden	$d\frac{15}{4}$	η_{15}
0	45·5	0·9991	0·01134
15·4	140·5	0·9723	0·02563
26·6	167	0·9459	0·03984
41·6	204	0·9053	0·04658
51·2	210	0·8830	0·04677
59·7	192	0·8623	0·04176
73·9	122	0·8211	0·02563
100	21·5	0·7323	0·003971

[1]) Journ. Chim. Phys. **5**, 10 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 461 (1898).

Die Koeffizienten der innern Reibung gehen ungefähr bei einer Konzentration von 48 Gewichtsprozenten Triäthylamin durch ein Maximum (positive Kurve). Der Wert des Koeffizienten η_{15} ist dann ungefähr fünfzehnmal so gross wie für reines Triäthylamin. Die Dichte dieses Systems ist ebenfalls höher, als die nach der Mischungsregel berechnete.

Nikotin und Wasser.

Das umfassende Studium dieses Systems ist der Gegenstand einer bereits veröffentlichten Notiz[1]) gewesen.

Tabelle 5.

Innere Reibung des Systems Nikotin und Wasser bei 20°.

$K = 0{\cdot}00018188$.

Gewichts-prozente Nikotin	t in Sekunden	$d\frac{20}{4}$	η_{20}
0	55·2	0·9983	0·01002
33·4	249·2	1·0233	0·04637
49·6	583	1·0342	0·1096
66·7	1355	1·0402	0·2563
71·7	1727·5	1·0417	0·3272
73·9	1821	1·0414	0·3448
79·2	1866	1·0390	0·3527
86·1	1511	1·0363	0·2847
100	247·2	1·0091	0·04536

Die Kurve der Koeffizienten der innern Reibung zeigt ein gut definiertes Maximum, das einer Konzentration von 70% Nikotin entspricht. Der Wert η_{20} dieses Systems ist achtmal so gross wie derjenige des reinen Nikotins und 35mal so gross wie derjenige des Wassers. Auch die Kurve der Dichten weist ein Maximum auf bei der Konzentration von 72% Nikotin. Die Kurve der spezifischen Drehung, die von mehrern Autoren untersucht worden ist, zeigt ebenfalls einen Wendepunkt, der dem Dichte- und dem Viskositätsmaximum ungefähr entspricht.

Schlussfolgerungen.

Die erste Folgerung, die aus diesen Versuchen gezogen werden kann, ist, dass der allgemeine Verlauf der Kurven der innern Reibung von der Existenz der kritischen Zone unabhängig ist; man findet hier ebensowohl die ausgesprochen positive Form der Kurven (Fig. 1) wie auch die normale (Fig. 2).

Die Systeme, die einen untern kritischen Punkt darbieten, sind sehr selten; die folgenden: 1. Triäthylamin und Wasser, 2. Nikotin und Wasser, 3. Homologe des Piperidins und Wasser. Die beiden ersten

[1]) Tsakalotos, Bull. Soc. chim. 5, 397 (1909).

Systeme besitzen eine positive Kurve der innern Reibung. Eine ähnliche Kurve werden sehr wahrscheinlich die Systeme Homologe des Piperidins und Wasser aufweisen, denn das Studium des Systems Piperidin und Wasser ergibt eine ausgesprochen positive Kurve:

		η_{20}
Piperidin	100 %	0·01486
„	62·6 %	0·06708

Es ist hervorzuheben, dass in allen diesen Systemen die eine Komponente Wasser, die andere eine organische Base ist. Infolgedessen gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, dass der oben erwähnte Verlauf der Löslichkeitskurven der organischen Basen auf die Existenz teilweise dissociierter Verbindungen zwischen der Base und dem Wasser:

organische Base + Wasser $\rightleftarrows$ „Wasserbase“[1])

zurückzuführen ist.

In diesem Falle sind die Systeme, die einen untern kritischen Punkt aufweisen, ternäre Systeme; folglich wäre die von Rothmund und Timmermans vorausgesehene geschlossene Kurve der gegenseitigen Löslichkeit eines binären Gemisches in der Praxis noch nicht realisiert.

[1]) Vgl. Tsakalotos, Compt. rend. **148**, 1324 (1909). Besonders bemerkenswert sind die Versuche über die binären Systeme: Nikotin und Wasser (vgl. Tsakalotos, Bull. Soc. chim. **5**, 397 (1909) und Pyridin und Wasser. Dieses letztere System ist von verschiedenen Autoren untersucht worden. Goldschmidt und Constam (Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2976 [1883]) haben beim Ausführen der Fraktionierung von Pyridinlösungen zuerst auf die Existenz eines bei 92 bis 93° siedenden Pyridinhydrates geschlossen. Die von Drude (Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 266 [1897]) beobachtete starke Absorption der elektrischen Wellen wie auch die von Gouy (Ann. Chim. Phys. [8] **9**, 75 [1906]) bestimmten elektrokapillaren Maxima haben die Existenz dieser Verbindung sehr wahrscheinlich gemacht.

Dunstan, Thole und Hunst (Journ. Chem. Soc. **91**, 1728 [1907]) haben gezeigt, dass das Studium der innern Reibung und der Dichte von Pyridinlösungen zur Annahme dieser Verbindung führt.

Ebenso verhält es sich mit der Kurve der Gefriertemperaturen und mit den Ergebnissen der ganz kürzlich von E. Baud (Compt. rend. **148**, 96 [1909]) angestellten Untersuchung der thermischen Wirkungen.

Athen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über Schmelzkurven endothermer Verbindungen.

Von

A. H. W. Aten.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 5. 09.)

Vor einigen Jahren wurde von Prof. Bakhuis Roozeboom und Verfasser eine Abhandlung veröffentlicht, welche u. a. die möglichen Formen der Schmelzkurven enthielt, welche bei Anwesenheit von endothermen Verbindungen in der Flüssigkeit auftreten können[1]). Es wurde damals schon auf die Möglichkeit hingewiesen, dass zwischen $SbCl_5$ und $SbCl_3$ eine endotherme Verbindung $SbCl_4$ bestände. Setterberg[2]) und Weinland und Schmid[3]) konnten nämlich aus einer mit Salzsäure versetzten Lösung von $SbCl_3 + SbCl_5$ durch Zusatz von $CsCl$ und $RbCl$ die komplexen Salze Cs_2SbCl_6 und Rb_2SbCl_6 erhalten, welche also Derivate von $SbCl_4$ sind. Dass diese Komplexverbindungen endotherm sind, ergibt sich aus der Tatsache, dass die schwarze Farbe, wodurch ihre Salzsäurelösung gekennzeichnet ist, bei Temperaturerhöhung zunimmt.

Die Möglichkeit der Existenz einer endothermen Verbindung $SbCl_4$ in einer Mischung von $SbCl_3$ und $SbCl_5$ ist verstärkt worden, nachdem Eggink[4]) gezeigt hat, dass von Wismut eine Verbindung $BiCl_4$ besteht, welche endotherm ist.

Es wurde darum die Untersuchung der Schmelzkurve von Mischungen von $SbCl_3$ und $SbCl_5$ zur Hand genommen, um zu sehen, ob sich die Anwesenheit von $SbCl_4$ in irgend welcher Weise in der Gestalt der Schmelzkurve kundgab.

Wie in der oben erwähnten Abhandlung gezeigt wurde, kann die Schmelzkurve bei Anwesenheit einer endothermen Verbindung folgende Formen haben.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 449 (1905).
[2]) Abegg. Handbuch III, 3, S. 609.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1080 (1905).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 449 (1908).

Erstens kann die Schmelzkurve der Verbindung eine geschlossene Kurve bilden (Fig. 1).

Zweitens kann, indem die Schmelzkurve der Verbindung und diejenige einer der Komponenten einander schneiden, Fig. 2 entstehen, wobei ein Teil beider Schmelzkurven fortfällt, und ein inverser Übergangspunkt entsteht.

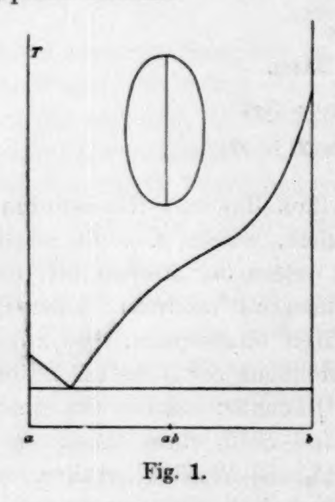


Fig. 1.

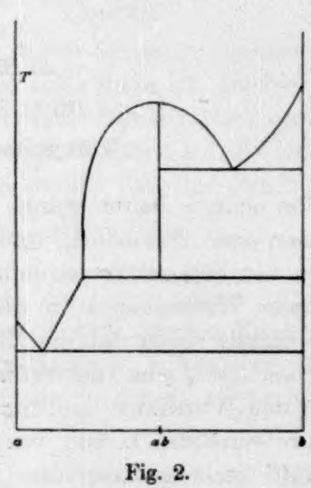


Fig. 2.

Diesen Fall repräsentiert die von Eggink bestimmte Schmelzkurve $BiCl_3 - Cl$ — mit der endothermen Verbindung $BiCl_4$. Schliesslich kann die Schmelzkurve der Verbindung ganz fehlen, wie in Fig. 3. Dabei tritt aber bei geeigneten Dissociationsverhältnissen die in Fig. 3 gezeichnete Form der Komponente *b* auf. Dieselbe besteht hier aus zwei stärker geneigten Teilen und einem Teile, der flacher verläuft.

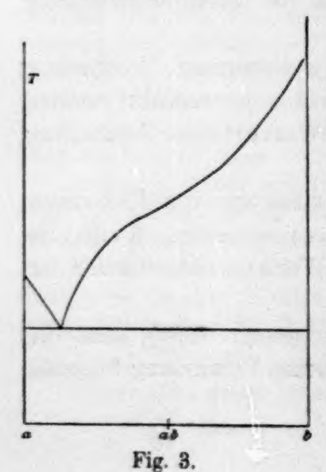


Fig. 3.

Welcher von den drei Fällen eintreten wird, hängt von dem Verlauf der Dissociation mit der Temperatur und der relativen Lage der Schmelzpunkte von Komponenten und Verbindung ab.

Die Bestimmung der Schmelzkurve von $SbCl_3$ und $SbCl_5$ geschah in der Weise, dass Mischungen beider Verbindungen von bekannter Zusammensetzung in Röhrchen eingeschmolzen wurden, und die Temperatur beobachtet wurde, wobei der feste Körper verschwand. Die

erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 1 zusammengestellt; in Fig. 4 findet sich die Schmelzkurve gezeichnet.

Tabelle 1.

Schmelzpunkte von Mischungen von $SbCl_3$ und $SbCl_5$.

Zusammensetzung in Mol.-% $SbCl_3$	Schmelzpunkt	Zusammensetzung in Mol.-% $SbCl_3$	Schmelzpunkt
0	4·0°	55·3	59·0°
4·0	2·5	71·7	62·5
10·4	24·0	70·1	65·0
17·4	39·0	74·2	66·0
27·5	48·5	93·5	70·0
39·8	54·0	100·0	73·0
50·5	57·0		

Der Schmelzpunkt von $SbCl_5$ liegt beträchtlich höher als von Kammerer[1]) angegeben wurde (— 6°). Die von Kammerer benutzte Flüssigkeit war aber kein reines $SbCl_5$, sondern $SbCl_5$, das mit Chlor gesättigt war; dieselbe musste also einen zu niedrigen Schmelzpunkt ergeben.

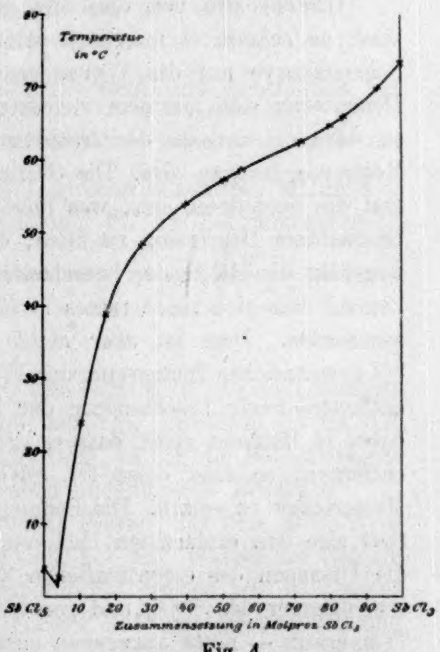


Fig. 4.

Die Betrachtung der Schmelzkurve in Fig. 4 zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit derjenigen in Fig. 3, insofern als in beiden ein flacherer und zwei steilere Teile vorkommen. Eine geschlossene Schmelzkurve einer Verbindung, wie in Fig. 1, besteht hier nicht, wenigstens nicht bis 200°, denn bei Erhitzen bis 200° und wieder Abkühlen fand keine Abscheidung einer Verbindung statt. Es fragte sich jetzt, ob aus der Ähnlichkeit von Fig. 4 mit Fig. 3 auf das Vorhandensein einer endothermen Verbindung in der Flüssigkeit geschlossen werden dürfte, denn der gefundene Verlauf kann auch von andern Ursachen herrühren.

Eine Schmelzkurve zeigt nämlich einen nahezu horizontalen Teil, wenn sich in der Nähe ein flüssiges Entmischungsgebiet befindet. Diesem Umstande ist aber der eigentümliche Verlauf der Schmelzkurve nicht zuzuschreiben, denn weder bei höherer Temperatur, noch bei

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 507 (1895).

niedrigerer findet eine Entmischung in zwei flüssige Phasen statt Die Mischungen lassen sich leicht bis Zimmertemperatur unterkühlen, wobei keine Entmischung wahrzunehmen ist.

Aber auch bei ganz normalen Schmelzkurven kann nach van Laar[1]) die oben erwähnte Form auftreten.

Es wird nämlich ein Inflexionspunkt in der idealen Schmelzkurve vorhanden sein, wenn $Q < 4T_0$, d. h. wenn die molekulare Schmelzwärme kleiner ist als viermal die Temperatur des Schmelzpunktes der reinen Komponente in absoluter Zählung.

Dies ist hier aber nicht der Fall, denn die molekulare Gefrierpunktserniedrigung beträgt nach Tolloczko[2]) 174°, woraus sich als molekulare Schmelzwärme 2960 Kal. berechnet. $4T_0 = 1384$, Q ist also grösser als $4T_0$, und es würde, wenn eine ideale Schmelzkurve vorläge, kein Inflexionspunkt vorhanden sein.

Obwohl also von den drei möglichen Fällen zwei ausgeschieden sind, so scheint es mir doch nicht gerechtfertigt, aus der Gestalt der Schmelzkurve auf das Vorhandensein einer Verbindung zu schliessen. Denn wenn sich aus dem zugesetzten $SbCl_5$ mit $SbCl_3$ $2SbCl_4$ bildete, so wäre die Anzahl der fremden Moleküle zweimal so gross, als in Rechnung gezogen wird. Die Gefrierpunktserniedrigung sollte also zweimal die berechnete sein, was hier gar nicht zutrifft. Vielmehr ist die beobachtete Depression zu klein, dieselbe beträgt hier etwa 90°, also ungefähr die Hälfte der berechneten. Die Ursache hierfür könnte darin liegen, dass sich nicht reines $SbCl_3$, sondern Mischkristalle mit $SbCl_5$ abscheiden. Dem ist aber nicht so, denn die Kristalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Flüssigkeit im Gleichgewicht befanden, enthielten nach Abschleudern der Mutterlauge 4% $SbCl_5$. Wenn man dabei in Betracht zieht, dass es nicht gelang, die Mutterlauge ganz zu entfernen, so sind diese 4% $SbCl_5$ wohl auf Rechnung anhaftender Mutterlauge zu setzen. Die Schmelzkurve von $SbCl_3 + SbCl_5$ repräsentiert also den einfachsten Fall von binären Systemen, und wenn auch die Ursachen des eigentümlichen Verlaufes — zu kleine Gefrierpunktserniedrigung des $SbCl_3$ und geringe Löslichkeit des $SbCl_3$ bei niedriger Temperatur — nicht anzugeben sind, so ist doch aus der Schmelzkurve mit Wahrscheinlichkeit zu schliessen, dass eine endotherme Verbindung $SbCl_4$ bei Temperaturen von 0—70° nicht in merklicher Menge in der Flüssigkeit anwesend ist.

---

[1]) Versl. Kon. Ak. Wet. Amsterdam, Jan./Febr. 1903.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 705 (1899).

Amsterdam, Chemisches Laboratorium der Universität, Mai 1909.

Bemerkung

zur Frage über die Anwendbarkeit der Formeln von Pulfrich und Hess für Mischungen von Äthylalkohol und Wasser.

Von

A. Doroszewsky und Z. Dworzantschyk.

(Eingegangen am 6. 7. 09.)

Den Zusammenhang von Brechungsexponent und Kontraktion hat Pulfrich[1]) durch folgende Formel ausgedrückt: $\frac{N-N_v}{N}=\frac{D-D_v}{D}.\alpha$, wo N dem Refraktionsvermögen $n-1$ gleichzusetzen ist, während α konstant ist. Danach würde die Gleichung für die Zusammensetzung einer Mischung folgende Gestalt annehmen: $\frac{N-1}{D}.\frac{1-\alpha c}{1-c}(p+p_1)$ $=\frac{n-1}{d}.p+\frac{n_1-1}{d_1}.p_1$.

Die Anwendbarkeit der Pulfrichschen Formel für gewisse Lösungen zeigte Buchkremer[2]), wobei d wenig abhängig erschien, sowohl von der Temperatur, wie von der Strahlengattung; jedoch die Berechnungen für Äthylalkohol-Wassergemische ergaben ungenügende Resultate.

Gestützt auf die von uns erhaltenen Werte[3]) für den Brechungsexponenten von Mischungen aus Äthylalkohol und Wasser im Gebiete von 0—100% bei verschiedenen Temperaturen prüften wir in unserer letzten Arbeit[4]) die Pulfrichsche Formel auf ihre Richtigkeit und fanden für α folgende Werte:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 561 (1889).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 161 (1890).
[3]) Journ. der russ. chem. Gesellsch. **40**, 101 (1908).
[4]) Journ. der russ. chem. Gesellsch. **40**, 908 (1908).

		Schwankungen	
α für Strahl D	bei 15°—0·976	von 0·960—0·991	α wurde als Mittel aus je 12 Lösungen für jede Temperatur bestimmt.
	„ 20°—0·976	„ 0·967—0·994	
	„ 25°—0·974	„ 0·963—0·994	
α „ „ *Tl*	„ 15°—0·974	„ 0·960—0·993	α wurde als Mittel aus je 12 Lösungen für jede Strahlengattung bestimmt.
α „ „ *Li*	„ 15°—0·973	„ 0·054—1·000	

Als Mittelwert für verschiedene Temperaturen und Strahlengattungen (*Na, Tl, Li*) gilt α = 0·975.

Mit Hilfe des gefundenen Mittelwertes für α berechneten wir Kontraktion und prozentische Zusammensetzung von Äthylalkohol-Wassergemischen und erhielten folgende Resultate:

Kontraktionswerte auf die Volumeneinheit von Alkohol und Wasser bezogen.

%	15°		20°		30°	
	Nach *Mendelejeff*	Nach unserer Berechnung	Nach *Mendelejeff*	Nach unserer Berechnung	Nach *Mendelejeff*	Nach unserer Berechnung
40·00	0·0357	0·0356	0·0348	0·0346	0·0332	0·0332
46·00	0·0365	0·0364	0·0355	0·0353	0·0338	0·0337
50·00	0·0362	0·0363	0·0353	0·0352	0·0336	0·0336

Prozentische Zusammensetzung von Äthylalkohol-Wassergemischen.

20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	80 %	
Berechnet nach $\frac{n-1}{d}$ konst. ohne Pulfrichsche Korrektur						
19·75	29·84	39·65	49·64	59·70	79·84	Abweichungen bis 0·36 %
Berechnet mit Benutzung der Pulfrichschen Korrektur						
19·98	30·02	39·98	49·99	60·00	80·01	Abweichungen bis 0·02 %

Die angeführten Zahlen beweisen die strenge Konstanz der Grösse α. Somit haben wir zuerst auf dem Wege des Experimentes die Richtigkeit der Pulfrichschen Formel für Mischungen von Äthylalkohol und Wasser nachgewiesen.

Gegen Ende des vorigen Jahres veröffentlichte Hess[1]) seine Arbeit über den Zusammenhang zwischen Volumenkontraktion und Abnahme des Refraktionsvermögens. In dieser Arbeit führt Hess die Pulfrichschen Vorstellungen weiter aus und gibt folgende Formel: $\frac{R-R_v}{R} = q \cdot c$,

[1]) Ann. der Physik [4] 27, 589 (1908).

wo R das Refraktionsvermögen bedeutet, ausgedrückt durch eine beliebige der drei allgemein bekannten Formeln $\left(n-1, \frac{n^2-1}{n^2+2}, n^2-1\right)$, c die Volumkontraktion, q die entsprechenden Konstanten α, β, γ für jede der drei Refraktionsformeln.

Während nun Hess die Anwendbarkeit der von ihm gegebenen Formel auf experimentellem Wege an einer Reihe von Mischungen prüft, kommt er zu dem Schluss, dass α, β und γ in Anbetracht der geringen Schwankungen bei verschiedener Temperatur und Strahlengattung „praktisch" konstant genannt werden können.

Diese Schlüsse von Hess stimmen jedoch mit seinen eigenen Zahlenangaben über Äthylalkohol-Wassergemische schlecht überein.

So findet Hess für α, β und γ folgende Grössen (Strahl F):

	15°	20°	25°	30°
α	0·977	0·900	0·881	0·854
β	0·885	0·821	0·798	0·774
γ	1·117	1·032	0·992	0·975

Diese eigenen Angaben von Hess zeigen, dass die Werte für α, β und γ mit steigender Temperatur sehr bedeutend abnehmen und nicht einmal „praktisch" konstant genannt werden können. Letzteres wird noch dadurch bestätigt, dass die Berechnung Prozentzusammensetzung von Mischungen[1]) nach den Hessschen Angaben für α, β und γ völlig unbefriedigende Resultate ergibt:

Berechnung der Prozentzusammensetzung bei $\frac{n-1}{d}$ = konst. und α nach Hess.

% \ t°	15°	20°	25°	30°
20 %	19·99	20·44	20·48	—
30	—	30·79	30·89	31·25
40	39·94	40·76	40·94	41·19
50	50·01	50·81	50·94	51·19
60	—	60·83	60·98	61·27
70	—	—	70·92	71·35
80	80·01	80·66	80·71	—
Abweichung im Mittel	0·02 %	+ 0·71 %	+ 0·84 %	+ 1·25 %

[1]) Die Brechungsexponenten wurden nach unsern Angaben, die spez. Gew. nach Löwenherz und Homann („Das Gewichtsalkoholometer und seine Anwendung", Berlin 1889) angenommen.

Berechnung der Prozentzusammensetzung bei $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ = konst. und β nach Hess.

%	15°	20°	25°	30°
20·00	20·05	20·46	—	—
30·00	—	—	30·86	31·52
40·00	39·78	40·66	40·72	—
50·00	50·07	50·69	50·85	51·13
70·00	—	—	—	71·16
80·00	79·94	80·87	80·72	—
Abweichung im Mittel	0·10 %	+ 0·67 %	+ 0·79 %	+ 1·27 %

Berechnung der Prozentzusammensetzung bei $\frac{n^2-1}{d}$ = konst. und γ nach Hess.

%	15°	20°	25°	30°
20·00	19·94	20·42	21·05	—
30·00	—	—	—	31·32
50·00	50·00	50·83	51·21	51·42
70·00	—	—	—	71·38
80·00	80·07	80·71	81·03	—
Abweichung im Mittel	0·04 %	+ 0·65 %	+ 1·09 %	+ 1·37 %

Mit andern Worten die eigenen Zahlenangaben von Hess für Wasser-Alkoholmischungen stossen seine Schlüsse um.

Wir können es nicht unterlassen, auf ein ferneres offensichtliches Missverständnis in der Hessschen Arbeit hinzuweisen. Auf S. 617 finden wir nachstehende Tabelle für die Kontraktionswerte einer Mischung von 64·94 Volumenprozenten Alkohol:

	15°	20°	25°	30°
$\frac{D-D_0}{D}$	0·03006	0·03029	0·03060	0·03102

Wie ersichtlich, wächst der Kontraktionswert mit steigender Temperatur, was den zuverlässigsten Angaben in dieser Frage widerspricht.

Die oben angeführte verallgemeinerte Formel von Hess prüften wir, gestützt auf unser eigenes Zahlenmaterial, und fanden für β und γ bei verschiedenen Temperaturen folgende Werte:

β für Strahl D.

%	bei 15°	bei 20°	bei 25°
20	0·897	0·886	—
30	0·895	0·891	0·890
40	0·889	0·880	0·880
50	0·887	0·879	0·874
80	0·871	0·877	0·880
90	0·893	—	—
Mittelwert	0·888	0·879	0·880

Mittelwert β bei verschiedenen Temperaturen = 0·882.

γ für Strahl D.

%	bei 15°	bei 20°	bei 25°
10	1·133	—	—
20	1·111	1·121	1·105
30	1·127	—	1·117
40	1·109	1·100	1·104
50	1·115	1·104	1·103
80	1·102	1·118	1·112
Mittelwert	1·116	1·113	1·108

Mittelwert γ bei verschiedenen Temperaturen = 1·112.

Die Berechnung der Prozentzusammensetzung von Äthylalkohol-Wassermischungen bei Benutzung unserer Werte für α, β und γ gibt folgende Resultate:

Prozentzusammensetzung bei $\frac{n-1}{d}$ = konst. und unser α.

%	5°	10°	15°	20°	25°	30°
20	—	—	19·99	19·92	19·90	—
30	—	—	—	30·08	30·03	30·11
40	40·09	39·96	39·94	39·93	39·86	39·92
50	50·11	50·09	50·01	49·96	49·87	49·93
60	—	—	—	59·98	59·94	59·96
70	—	—	—	—	69·99	70·05
80	—	—	80·01	80·04	80·07	—
Abweichung im Mittel	0·10 %	0·06 %	0·02 %	0·06 %	0·08 %	0·07 %

Prozentzusammensetzung bei $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ = konst. und unser β.

%	15°	20°	25°	30°
20	20·05	20·02	—	—
30	—	—	30·06	30·17
40	39·78	39·98	39·99	—
50	50·07	49·91	49·87	49·98
70	—	—	—	70·07
80	79·94	80·08	80·04	—
Abweichung im Mittel	0·10 %	0·05 %	0·06 %	0·09 %

Prozentzusammensetzung bei $\frac{n^2-1}{d}$ = konst. und unser γ.

%	15°	20°	25°	30°
20	19·94	19·92	19·94	—
30	—	—	—	30·07
50	50·00	49·92	49·87	49·93
70	—	—	—	70·03
80	80·07	80·07	80·15	—
Abweichung im Mittel	0·04 %	0·08 %	0·11 %	0·06 %

Auf diese Weise haben unsere Versuchsangaben mit dem gleichen Genauigkeitsgrade die Konstanz der Hessschen Grössen β und γ, wie seinerzeit die Konstanz des Pulfrichschen α bestätigt.

Für alles Gesagte ist nun die Behauptung auszusprechen, dass wir zuerst für Äthylalkohol-Wassermischungen auf dem Versuchswege den Beweis für die Richtigkeit der konstanten Beziehungen zwischen Volumenkontraktion und Kontraktion des Refraktionsvermögens, von Pulfrich für den Ausdruck $N = n - 1$ festgesetzt und von Hess verallgemeinert, erbracht haben.

Auf Grund unseres Zahlenmaterials können wir behaupten, dass α, β und γ für Äthylalkohol-Wassermischungen charakteristische, wirklich konstante Grössen sind und nicht nur annähernde, welche „praktisch" konstant genannt werden können, wie Hess das ausdrückt.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass von den drei Ausdrucksweisen für das Refraktionsvermögen von Äthylalkohol-Wassermischungen die korrigierte Gladstonesche Formel (von Hess Beersche Formel genannt) am geeignetsten erscheint, in Anbetracht sowohl ihrer Einfachheit wie auch der den andern Ausdrücken gegenüber nicht geringern (sogar grössern) Genauigkeit.

Moskau, Chemisches Zentrallaboratorium des Finanzministeriums.
Juni 1909.

Die Sauerstoffentwicklung bei der Salzsäureelektrolyse mit Platinanode.

Von

Georg Pfleiderer.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 09.)

Einleitung.

Elektrolysiert man verdünnte Salzsäure mittels einer Platinanode, so entweicht an dieser neben Chlor bekanntlich auch Sauerstoff. Hier liegt also ein Fall der gleichzeitigen elektrolytischen Abscheidung mehrerer Ionen vor, nämlich der Cl'-Ionen der Salzsäure und der OH'-Ionen des Wassers. Nernst hat gezeigt[1]), wie man allgemein in einem derartigen Fall das Verhältnis berechnen kann, in welchem sich der Strom auf die beiden Stoffe verteilt, vorausgesetzt, dass die Abscheidung umkehrbar erfolgt.

Wird nämlich ein Äquivalent eines n-wertigen Ions von der Konzentration c elektrolytisch abgeschieden, so ist die Arbeitsleistung dabei nach Nernst gleich $\frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}$, wo C die Lösungstension des betreffenden Stoffes ist. In einem homogenen Gemisch zweier Stoffe sind deren Lösungstensionen von dem Mischungsverhältnis abhängig und lassen sich bei Gasen und verdünnten Lösungen (z. B. Amalgamen) daraus in bekannter Weise leicht berechnen. Soll nun das Gemisch mit der die beiden Ionenarten enthaltenden Lösung im Gleichgewicht sein, so muss bei einer virtuellen Verschiebung des Mischungsverhältnisses die geleistete Arbeit verschwinden. Gehen also α-Äquivalente des Stoffes (1) in Lösung, und scheiden sich dafür ebensoviel Äquivalente des Stoffes (2) aus, so ist dabei die Arbeitsleistung:

$$-\alpha \frac{RT}{n_1} \ln \frac{C_1}{c_1} + \alpha \frac{RT}{n_2} \ln \frac{C_2}{c_2} = 0. \qquad (1)$$

$$\left(\frac{C_1}{c_1}\right)^{\frac{1}{n_1}} = \left(\frac{C_2}{c_2}\right)^{\frac{1}{n_2}}. \qquad (2)$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 539 (1897).

Sind C_1 und C_2 als Funktionen des Mischungsverhältnisses bekannt, so lässt sich dieses also nach Gleichung (2) berechnen. Scheiden sich dagegen die beiden Stoffe als zweiphasiges Gemenge aus, so sind die Lösungstensionen C_1 und C_2 unabhängig vom Mischungsverhältnis, und Gleichgewicht kann dann überhaupt nur bestehen, wenn die Ionenkonzentrationen in der durch Gleichung (2) gegebenen Beziehung stehen.

Die Spannung an der Elektrode ergibt sich folgendermassen: Werden auf ein Stromäquivalent, das die Zelle passiert, a-Äquivalente der Ionenart (1) und $(1-a)$-Äquivalente der Ionenart (2) abgeschieden, so ist dabei die gesamte Arbeitsleistung und somit auch die Spannung:

$$E = a\,\frac{RT}{n_1}\ln\frac{C_1}{c_1} + (1-a)\,\frac{RT}{n_2}\ln\frac{C_2}{c_2} \tag{3}$$

und nach Gleichung (1):

$$E = \frac{RT}{n_1}\ln\frac{C_1}{c_1} = \frac{RT}{n_2}\ln\frac{C_2}{c_2}, \tag{4}$$

also bestimmt jeder der Stoffe für sich die Spannung nach der bekannten von Nernst aufgestellten Gleichung, unabhängig vom Mischungsverhältnis (soweit eben nicht die Lösungstension davon abhängt).

Diese Berechnungen fussen auf der Voraussetzung, dass die Abscheidung der Ionen umkehrbar erfolgt; Ogg[1]) fand sie z. B. für die elektrolytische Silberamalgambildung ausgezeichnet bestätigt.

Wenn die Elektrolyse aber unter Überspannung vor sich geht, ist die thermodynamische Berechnung des Mischungsverhältnisses nicht mehr möglich. Denn dann ist die Spannung grösser, als sie der Gleichung (3) entspricht, bei der Abscheidung der Gase wird mehr Arbeit verbraucht, als bei ihrer Wiederauflösung gewonnen werden könnte, und deshalb herrscht an der Elektrode überhaupt kein Gleichgewicht, man kann also auch keine thermodynamische Gleichgewichtsformel aufstellen[2]).

Die Elektrolyse verdünnter Salzsäure mit Platinanode bietet nun ein Beispiel für einen derartigen Fall — sie erfordert ca. 2 Volt, während die Gleichgewichtsspannung für Sauerstoff 1·23 und für Chlor 1·36 Volt beträgt, und an diesem Beispiel sollte nun in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, durch welche Gesetzmässigkeiten unter

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, **536** (1897).

[2]) Höchstens kann man unter Umständen, nämlich bei sehr kleiner Überspannung, das Gebiet für das Mischungsverhältnis insofern einschränken, als natürlich die nach Gleichung (3) berechnete Spannung nicht grösser werden darf, als die tatsächlich herrschende.

solchen Umständen der auf einen Bestandteil des abgeschiedenen Gemisches entfallende Stromanteil bestimmt ist.

Haber und Grinberg[1]) haben dieses Thema vor einigen Jahren schon einmal behandelt. Sie sahen den massgebenden Faktor in der Ionenverarmung, obgleich sie diese gar nicht kannten; bei steigender Stromdichte sollte zunächst infolge zunehmenden Mangels an Cl'-Ionen der Prozentsatz der OH'-Ionenentladung zunehmen, dann aber — wenn die Sauerstoffentwicklung eine gewisse Grenze erreicht hatte — sollte die Nachlieferung der OH'-Ionen aus dem Wasser nicht mehr schnell genug erfolgen, und von nun an sollte die prozentuale Sauerstoffentwicklung mit steigender Stromdichte wieder abnehmen. Wenn es nun schon recht unwahrscheinlich ist, dass sich die begrenzte Dissociationsgeschwindigkeit des Wassers in dieser Weise bemerkbar machen sollte, so hätte doch zur Prüfung dieser Theorie vor allem der Grad der Ionenverarmung bekannt sein müssen.

Um nun bei meinen Versuchen diese Ungewissheit zu vermeiden, habe ich auf Vorschlag von Prof. Nernst mit rotierender Elektrode gearbeitet. Durch die Arbeiten von Nernst und seinen Schülern[2]) ist erwiesen, dass sich dann die Ionenverarmung exakt berechnen lässt, weil die Elektrode sich mit einer wohl definierten Diffusionsschicht umgibt. Eucken[3]) hat die Berechnung der Ionenverarmung für die kathodische HCl-Elektrolyse durchgeführt. Würde an der Anode allein Chlor entwickelt und vollständig abgeschieden, wie an der Kathode der Wasserstoff, so wäre dieselbe Berechnung auch auf die Anodenverhältnisse anzuwenden, wenn man statt der Beweglichkeit des $H^{\cdot}$-Ions die des Cl'-Ions setzt. Dann ergibt sich für den anodischen Grenzstrom, d. h. für das Gebiet erheblicher Ionenverarmung:

$$I_0 = \frac{2cVRTq}{\delta v} = \frac{0{\cdot}148}{\delta} c.$$

I Intensität der Chlorentwicklung in Ampère,
c Konzentration des Elektrolyten,
V Wanderungsgeschwindigkeit des Cl'-Ions,
q Oberfläche der Elektrode,
δ Dicke der Diffusionsschicht[4]),
v Elektrochemisches Äquivalent.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, 198, 329 (1898).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 235 (1905); Eucken, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 72 (1907).

[3]) Loc. cit.

[4]) $\delta = 0{\cdot}004$ cm. Die Bestimmung geschah durch kathodische Grenzstrom-

Die nach dieser Formel berechneten und die höchsten von mir benutzten Intensitäten der Chlorentwicklung (i_2) sind:

c	0·05-norm.	0·1-norm.	0·3-norm.	0·8-norm.	1·5-norm
I_0	1·85	3·7	11·1	29·6	55·5
i_2 max	0·49	1·40	3·72	4·9	10

Tatsächlich wird aber durch die Sauerstoffentwicklung und durch die Chlorhydrolyse noch Säure an der Anode gebildet, so dass in Wirklichkeit die Ionenverarmung noch geringer, die Grenzstromintensität I_0 also noch grösser ist als oben angegeben. Meine Messungen liegen also jedenfalls weit unterhalb des Grenzstromgebietes; trotzdem fand ich fast immer bei zunehmender Stromdichte eine Abnahme der prozentualen Sauerstoffentwicklung, während diese nach der Theorie von Haber und Grinberg dann konstant oder langsam zunehmend sein sollte. Es ist also klar, dass — wenigstens in dem von mir untersuchten Gebiet — die Sauerstoffentwicklung durch andere Faktoren als die Ionenverarmung bestimmt ist.

Foerster[1]) bringt die Sauerstoffentwicklung in Zusammenhang mit der gleichzeitig stattfindenden, ebenfalls von Haber und Grinberg[2]) untersuchten Chlorsäurebildung. Diese führt er ausschliesslich auf die Entladung von ClO'-Ionen zurück, welche durch die Dissociation der bei der Chlorhydrolyse gebildeten unterchlorigen Säure entstehen:

$$Cl_2 + H_2O = HClO + H^{\cdot} + Cl'.$$

Das Gleichgewicht dieser Reaktion ist von Jawkowkin[3]) gemessen worden, und die Dissociationskonstante der unterchlorigen Säure hat Sand[4]) nach einer von Nernst angegebenen Methode zu $3{\cdot}7 . 10^{-8}$ bestimmt; daraus ergibt sich die Konzentration der ClO'-Ionen in einer mit Chlor von Atmosphärendruck gesättigten 0·1-norm. Salzsäure zu $1{\cdot}5 . 10^{-9}$ und in 0·3-norm. Säure zu $5{\cdot}5 . 10^{-11}$. Die Entladung der ClO'-Ionen soll dann nach der Gleichung erfolgen:

$$6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\,\oplus = 6\,H^{\cdot} + 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 3\,O,$$

dabei würde also halb soviel Strom für Sauerstoff wie für Chlorsäurebildung verbraucht werden; der OH'-Entladung schreibt Foerster

messung in verdünnter Salzsäure (0·003—8-norm.), welcher zur Erzielung der nötigen Leitfähigkeit ein erheblicher Überschuss an Chlorkalium (0·8-norm.) zugefügt war. Die Berechnung erfolgte nach Eucken, loc. cit., S. 102, 103.

[1]) Elektrochemie wässeriger Lösungen, 1. Aufl., S. 385.

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 29, 613 (1899).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 610 (1904).

ausser in sehr verdünnter Säure nur eine untergeordnete Rolle zu. Dagegen fand ich bei einem Kontrollversuch in 0·1-norm. Salzsäure bei 1·00 Amp. Gesamtstromstärke[1]) 0·35 Amp. für Sauerstoff und nur ca. 0·14 Amp. für Chlorsäure; also müsste doch der grösste Teil des Sauerstoffes auf anderm Wege entstanden sein. Da mir ausserdem in Anbetracht der ausserordentlich geringen ClO'-Konzentration auch sonst die Ansicht Foersters noch nicht ganz sicher erscheint, hielt ich es für das Beste, die Sauerstoffentwicklung ohne Berücksichtigung der Chlorsäurebildung zu messen, und die letztere als Nebenreaktion beiseite zu lassen.

Als Ganzes betrachtet, stellt sich der Anodenvorgang bei der Salzsäureelektrolyse als Katalyse dar, denn bekanntlich führt auch die blosse Einwirkung von Chlor auf Wasser schon zur Sauerstoffentwicklung nach der Gleichung:

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,HCl + O_2.$$

Das Gleichgewicht dieses Vorganges, dessen Umkehrung als „Deaconprozess" technische Anwendung findet, hat Falkenstein[2]) bei einigen höhern Temperaturen gemessen. Aus der von ihm aufgestellten Formel ergibt sich für das Gleichgewicht bei 25° (in der Gasphase):

$$K = \frac{p^2_{H_2O} \cdot p^2_{Cl_2}}{p_{O_2} \cdot p^4_{HCl}} = 1{\cdot}52\,.\,10^{11}.$$

Für den HCl-Partialdruck über normaler Salzsäure setzen wir den Wert $2{\cdot}25\,.\,10^{-4}$ mm[3]), ferner ist $p_{H_2O} = 22{\cdot}7$ mm und, da der Gesamtdruck eine Atmosphäre betragen soll:

$$p_{Cl_2} + p_{O_2} = 760 - 22{\cdot}7 = 737{\cdot}3 \text{ mm},$$

daraus berechnet sich:

$$p_{Cl_2} = 0{\cdot}0236 \text{ mm} \qquad p_{O_2} = 737{\cdot}3 \text{ mm}.$$

Über verdünnterer Salzsäure ist der Chlorpartialdruck natürlich noch kleiner. Würde also das elektrolytisch gebildete Chlor bis zur Erreichung des Gleichgewichtes auf das Wasser einwirken, so müsste das an der Anode entweichende Gas praktisch ausschliesslich aus Sauerstoff bestehen. Dies ist nun keineswegs der Fall. Es handelt sich also nur um eine mehr oder weniger weitgehende Katalyse, und so

[1]) Unter den entsprechenden Bedingungen haben Haber und Grinberg das Maximum der prozentualen Chlorsäurebildung gefunden, und zwar 34·6 %, also viel mehr als ich.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 313 (1907).

[3]) Vgl. Nernst, Sitzungsber. d. K. Pr. Akademie d. W. **8**, 265 (1909).

kann es auch als Zweck der vorliegenden Arbeit bezeichnet werden, die Gesetze dieser Katalyse näher zu untersuchen.

Da nun vorläufig noch keine Anhaltspunkte dafür vorlagen, in welcher Richtung diese Gesetzmässigkeiten zu suchen seien, so musste zunächst einfach die Abhängigkeit der O_2-Entwicklung von den willkürlich zu verändernden Versuchsbedingungen festgestellt werden. Dabei ergaben sich dann tatsächlich Regelmässigkeiten, welche einen theoretischen Einblick in die Entladungsvorgänge ermöglichen.

Da es von Wichtigkeit war, die Sauerstoffentwicklung mit der Elektrodenspannung in Beziehung zu setzen, so musste vorher auch das Verhalten der Spannung an der Anode untersucht werden.

Die Versuchsanordnung.

Der benutzte Apparat ist in Fig. 1 abgebildet (ca. $^1/_4$ natürlicher Grösse). Das Anodengefäss war bei *A* durch einen Schliff mit dem Kathodenschenkel verbunden und durch ein über die Öffnung gespanntes Pergamentpapier abgeschlossen. Die Anode bestand aus einem um seine Achse rotierenden blanken Platinzylinder ***P*** von 45 qcm Oberfläche; dieser war auf einen Glaskörper aufgeschmolzen, welcher die gleichzeitig als Stromzuführung dienende Stahlachse *S* im Innern der Zelle bis in das Achslager *R* hinein vollständig umgab. Der Antrieb erfolgte durch einen Heissluftmotor mittels Schnurübertragung, und zwar betrug die Umdrehungszahl für gewöhnlich ca. 1000—1300 Umdrehungen in der Minute. Bei *B* war die Öffnung für die Elektrode durch einen Kappenverschluss gasdicht abgeschlossen, wobei der Elektrolyt selbst als Sperrflüssigkeit diente. Die Kathode bestand aus einem kleinen Platinblech *C*. Die Lager für die Achse der rotierenden Elektrode und die Zelle selbst waren an einem gemeinsamen Gestell angebracht; das Ganze stand zur Kühlung in einer grossen, mit Wasser gefüllten Glaswanne, welche ständig von Wasser durchströmt war. Hierdurch wurde die Temperatur in der Zelle meistens auf 15°, manchmal auf 18° reguliert; nur bei den allerstärksten Strömen reichte die Kühlung hierzu nicht aus.

Die Spannung der Anode wurde gegen die Wasserstoffelektrode *D* gemessen, die durch den Heber *E* und das Rohr *F* mit dem Anodengefäss verbunden wurde. Die innere Öffnung von *F* war so angeordnet, dass sie von möglichst wenig Stromlinien getroffen wurde. Die Wasserstoffelektrode war in der Regel mit derselben Lösung gefüllt, welche gerade elektrolysiert wurde; der Wasserstoff wurde aus reinstem Zink und Schwefelsäure entwickelt. Um eine Vermischung der Flüssigkeit

in der Wasserstoffelektrode mit dem chlorhaltigen Elektrolyten zu vermeiden, war der Verbindungsheber *E* mit einer mittels Stärke gelatinierten Chlornatriumlösung gefüllt. Die Messung der Spannung erfolgte mit einem Kompensationsapparat, der mit der Anode durch den Schleifkontakt *G* verbunden war. Der Elektrolysierstrom wurde von der 110-, zuweilen auch von der 220-Voltleitung der Zentrale entnommen und durch Schiebewiderstände im Haupt- und Nebenschluss reguliert. Da der negative Pol der Zentralleitung geerdet war, erwies es sich als notwendig, den ganzen zur Spannungsmessung dienenden Apparat durch Paraffinunterlagen sorgfältig zu isolieren.

Um den entwickelten Sauerstoff möglichst vollständig auszutreiben und die Chlorkonzentration im Anodenraum möglichst niedrig zu halten, wurde dieser beständig durch einen Kohlensäurestrom (etwa 3 bis 8 Liter in der Stunde) kräftig ausgespült. Die Kohlensäure wurde einer Bombe entnommen und durch das Rohr *K*, welches unten in eine feine Spitze endigte, eingeleitet. Ausser dem Ansatz zur Einführung des Rohres *K*

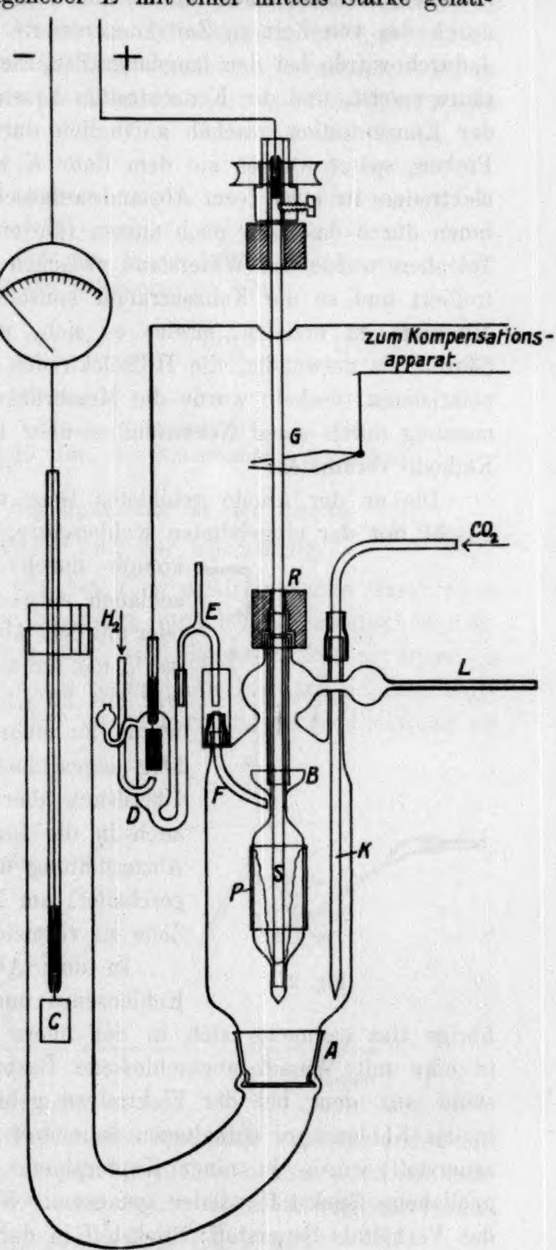


Fig. 1.

hatte das Anodengefäss oben noch zwei solche in der Figur nicht gezeichnete Ansätze, einen für ein Thermometer und einen für ein Rohr, durch das von Zeit zu Zeit konzentrierte Salzsäure zugegeben wurde; dadurch wurde bei den langdauernden Elektrolysen die zersetzte Salzsäure ersetzt, und die Konzentration konstant gehalten. Die Kontrolle der Konzentration geschah anfänglich durch zeitweilige Titration von Proben, später wurden auf dem Rohr *K* zwei kleine platinierte Hilfselektroden in etwa 5 cm Abstand aufgeschmolzen, deren Zuleitungen innen durch das Rohr nach aussen führten. Mittels Wechselstrom und Telephon wurde der Widerstand zwischen diesen Hilfselektroden kontrolliert und so die Konzentration konstant gehalten. Um ein gutes Minimum zu erzielen, erwies es sich, wenigstens bei den stärkern Säuren, als notwendig, die Hilfselektroden ein wenig kathodisch anzupolarisieren; deshalb wurde die Messbrücke während der Widerstandsmessung durch einen Nebenschluss über 1000 oder 10000 Ω mit der Kathode verbunden.

Die an der Anode gebildeten Gase verliessen den Apparat, vermischt mit der eingeleiteten Kohlensäure, durch das Rohr *L*; dieses konnte durch ein kurzes Stück Gummischlauch entweder mit einer Abzugsleitung oder mit dem Absorptionsapparat (siehe Fig. 2, ca. $^1/_6$ nat. Grösse) verbunden werden. Dieser war mit 20$^0/_0$iger Natronlauge gefüllt und wurde zu einer Messung 10—20 Minuten lang angeschlossen. Da hierbei ein kleiner Überdruck überwunden werden musste, war auch in die für gewöhnlich angeschlossene Abzugsleitung eine kleine Wassersäule eingeschaltet, um Niveauschwankungen in der Zelle zu vermeiden.

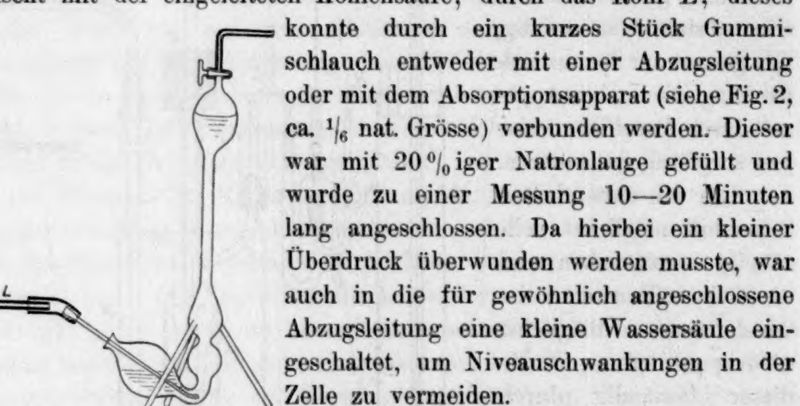


Fig. 2.

In dem Absorptionsapparat wurde die Kohlensäure und das Chlor absorbiert, das übrige Gas sammelte sich in der obern Kugel und wurde nachher in eine mit Wasser abgeschlossene Gasbürette übergeführt. Es bestand aus dem bei der Elektrolyse gebildeten Sauerstoff und dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und Stickstoff. Der Gesamtsauerstoff wurde in einer Kupferpipette absorbiert und der übriggebliebene Stickstoff wieder gemessen. Vorher war durch Analysen das Verhältnis Sauerstoff: Stickstoff in der Kohlensäure ermittelt worden. Aus dem gemessenen Volumen Stickstoff konnte jetzt also be-

rechnet werden, wieviel von dem Gesamtsauerstoff aus der Kohlensäure stammte, der Rest war dann der gesuchte elektrolytisch entwickelte Sauerstoff. Sein Volumen wurde auf Trockenheit, 0° und 760 mm reduziert und daraus die auf Sauerstoffentwicklung verwendete Stromstärke berechnet, indem 1 ccm pro Minute einem Strom von 0·2875 Amp. entspricht.

Zum Beispiel:

Gesamtvolumen	14·29 ccm	19 ½°	771 mm
Stickstoff	5·48 „	20½°	771 „
Gesamtsauerstoff	8·84 ccm	19½°	771 mm

Sauerstoff: Stickstoff in der Kohlensäure = 0·240

also Sauerstoff aus der Kohlensäure	1·31 ccm	19½°	771 mm
elektrolytischer Sauerstoff	7·53 ccm	19½°	771 mm
bzw.	6·96 „	trocken, 0°	760 „

Dauer der Absorption 10 Min., also Sauerstoffstrom 0·200 Amp.

Das Verhalten der Spannung an der Anode.

Zeitliche Änderung der Spannung.

Es ist bekannt[1]), dass, wie bei allen elektrolytischen Gasentwicklungen mit Überspannung, so besonders auch bei der anodischen Salzsäureelektrolyse die Spannung erst nach längerer Zeit asymptotisch ihren Endwert erreicht, wenn die Stromstärke konstant erhalten wird. Auffälligerweise stellte sich aber an meiner rotierenden Elektrode als

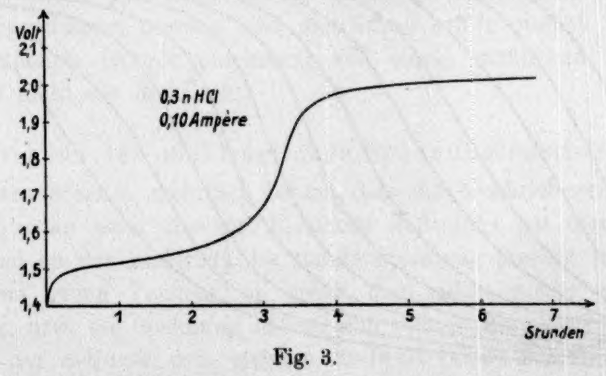


Fig. 3.

Anode in verdünnter Schwefelsäure die Spannung von den ersten Minuten ab völlig konstant ein, als ich die Elektrode noch nicht zur Salzsäureelektrolyse benutzt hatte[2]). Ich setzte daher anfänglich voraus,

[1]) Vgl. z. B. Foerster, Elektrochemie wässr. Lös. S. 345.

[2]) Später konnte ich diese Erscheinung nicht wieder beobachten.

dass dies auch in Salzsäure der Fall sein würde, fand aber ein ganz anderes Verhalten (vgl. als Beispiel Fig. 3). An einer frischen Elektrode steigt die Spannung allerdings zunächst sehr schnell auf einen nahezu konstanten Wert. Dann aber beginnt sie bei fortgesetzter Elektrolyse allmählich wieder zu steigen, und zwar immer schneller, bis sie sich zuletzt asymptotisch ihrem endgültigen Wert nähert. Dieser stellt also die eigentliche stabile Spannung dar, während der zuerst scheinbar konstant eingestellte Wert einer labilen Spannung entspricht. Der Übergang von der labilen zur stabilen Spannung findet umso früher statt, je stärker der Strom, und je verdünnter die Säure ist; bei sehr starkem Strom, bzw. sehr verdünnter Säure ist deshalb die anfängliche Einstellung der labilen Spannung nicht mehr zu beobachten.

Die Stromstärkespannungskurven in verdünnter Salzsäure.

Die Spannungszeitkurven für konstante Konzentration und verschiedene Stromstärken sind in Fig. 4 schematisch dargestellt. Aus

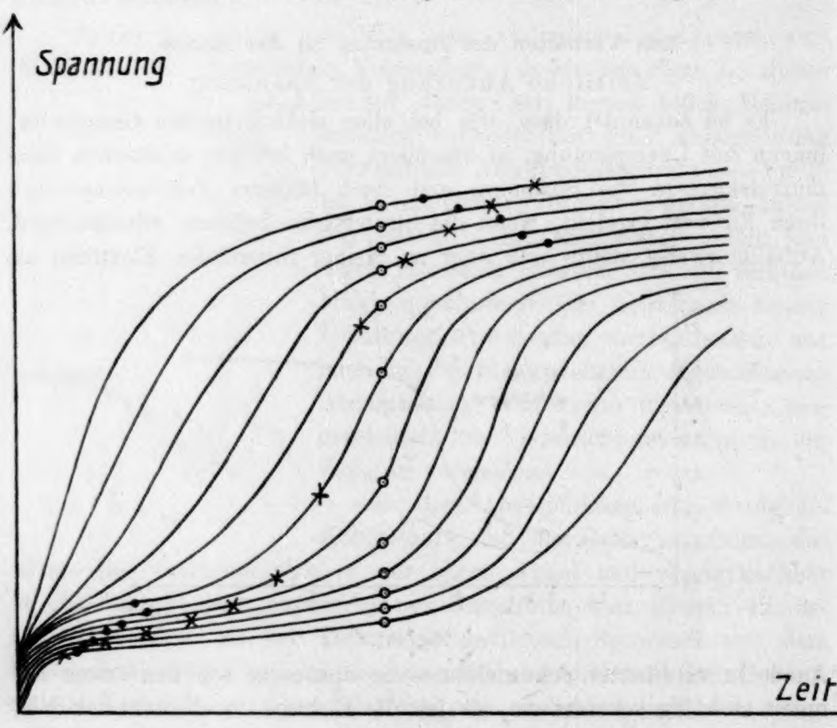


Fig. 4.

dieser Kurvenschar ist zu ersehen, welche Gestalt eine anodische Stromstärkespannungskurve in Salzsäure haben wird. Erhöht man die Strom-

stärke stufenweise und misst immer nach bestimmter Zeit die zugehörige Spannung, so erhält man, je nachdem wie lange diese Zeit ist, eine Reihe von Spannungen, wie die durch Kreuze bezeichnete; fängt man bei jeder einzelnen Stromstärke von neuem mit frischer Elektrode zu elektrolysieren an und bestimmt immer nach einer gewissen Zeit die Spannung, so erhält man Spannungen, die in der Figur senkrecht übereinander liegen (durch Kreise bezeichnet). Wartet man schliesslich jedesmal, bis die Spannung „konstant" ist, d. h. ihre zeitliche Änderung einen gewissen Betrag nicht überschreitet, so ergibt sich die durch Punkte bezeichnete Reihe von Spannungen. Ganz Analoges gilt, wenn man jeweils die Spannung willkürlich einstellt und die dazugehörige Stromstärke misst. In jedem Fall muss hiernach die Stromstärkespannungskurve an einer frischen Elektrode die in Fig. 5 angedeutete Form einer Reststromkurve haben; in dem ersten aufsteigenden Ast bei den schwächern Strömen misst man die labilen, in dem zweiten bei den stärkern die stabilen Spannungen; so erklären sich die Beobachtungen von Müller[1]) und Luther und Brislee[2]). Offenbar aber hängt die nähere Gestalt, insbesondere die Lage des horizontalen Teiles der Kurve ganz von der Art ab, wie sie aufgenommen worden ist[3]). Würde man für jeden Punkt der Kurve nur lange genug warten, so würde man überall die stabilen Spannungen messen, und die Kurve würde einfach die punktiert gezeichnete Gestalt annehmen; von einem wirklichen Reststrom kann also nicht die Rede sein.

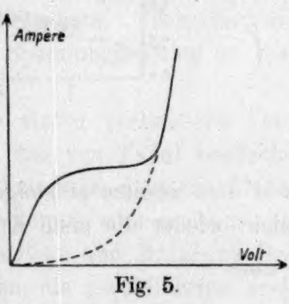


Fig. 5.

Ursache des nachträglichen Spannungsanstieges.

Es wurde schon mehrfach betont, dass die beschriebenen Erscheinungen nur an einer frischen Elektrode auftreten; hat man nämlich erst einmal an der Elektrode die stabile Spannung erzeugt und macht dann einen neuen Versuch, so erhält man sofort wieder die stabile Spannung, bzw. die Spannung nähert sich nun in normaler Weise und nicht in der S-Kurve dem stabilen Endwert (siehe Fig. 6). Die Ursache dafür, dass die anfängliche Spannung nicht stabil ist, liegt also in einer durch die Elektrolyse selbst allmählich hervorgerufenen Ver-

[1]) Z. f. Elektroch. **6**, 543, 573, 581 (1900).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 216 (1903).
[3]) Vgl. Foerster, Bunsenkongress 1907, Z. f. Elektroch. **13**, 439 (1907).

änderung der Elektrode, welche auch nachher noch einige Zeit — eventuell mehrere Tage — bestehen bleibt. Dies zeigen auch die folgenden Beobachtungen: Geht man in der Stromstärkespannungskurve

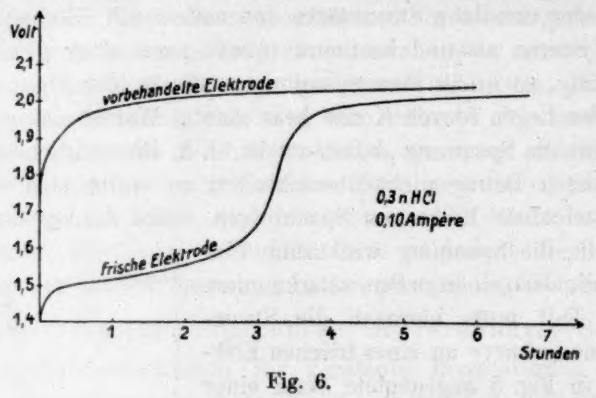


Fig. 6.

von dem zweiten aufsteigenden Ast wieder herunter, so erhält man nun nicht wieder die erste Kurve, sondern die normale Kurve der stabilen Spannungen, wie dies Luther und Brislee bereits gefunden haben (Fig. 7).

Ferner gibt die mit stärkern Strömen in Salzsäure vorbehandelte Elektrode als Anode in reiner verdünnter Schwefelsäure zunächst erheblich höhere Spannungen als die frische, welche erst allmählich während der Elektrolyse wieder sinken, z. B.:

Bei 1 Amp.	statt	2·095	2·185	Volt
„ 2 „	„	2·17	2·226	„ .

Fig. 7.

Es handelt sich also offenbar um eine stoffliche Veränderung der Elektrodenoberfläche, welche allerdings äusserlich nicht sichtbar ist. Nun hat Tafel[1]) bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure mit Kadmium-, Blei-, Kupfer- und Silberelektroden Erscheinungen beobachtet, welche den hier besprochenen in vieler Beziehung ähnlich sind: ebenfalls schnelle bedeutende Spannungsänderungen, welche auch unzweifelhaft auf eine Veränderung der Elektroden zurückzuführen waren. Doch handelt es sich bei Tafel überhaupt um die Kathode, und ferner hat er nachgewiesen, dass die Veränderung dadurch bedingt ist, dass ein an der Anode gebildeter Stoff an die Kathode gelangt; denn wenn er die Elektroden durch ein Diaphragma trennte, trat

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 641 (1905).

die Erscheinung nie ein. Wahrscheinlich beruht sie darauf, dass Spuren des Anodenmetalls (Platin) auf der Kathode niedergeschlagen werden, und deshalb ist es nicht wahrscheinlich, dass sie mit den hier besprochenen Erscheinungen verwandt ist. Um dies sicher festzustellen, machte ich einen Versuch, bei dem es ausgeschlossen war, dass ein an der andern Elektrode — bei mir also der Kathode — gebildeter Stoff an die Anode gelangte. Zu diesem Zweck liess ich den Elektrolyten (0·05-norm. HCl) den Apparat von der Anode zur Kathode durchfliessen und schaltete zwischen die Elektroden noch ein $26^1/_2$ cm langes und 6 mm weites Rohr, durch welches die Lösung mit einer Lineargeschwindigkeit zwischen 10 und 13 cm/sec strömte. Trotzdem beobachtete ich auch jetzt den nachträglichen Spannungsanstieg in der S-förmigen Kurve.

Da also die bei der Salzsäureelektrolyse sicher vorhandene Veränderung der Elektrodenoberfläche nicht mit der von Tafel beobachteten verwandt ist, bleibt als nächstliegende Annahme, dass das Platin sich mit einer Oxydschicht bedeckt; allenfalls könnte man noch an ein Oxychlorid denken. Jedenfalls weist auch Luther und Brislees Beobachtung, dass an Iridium- und Kohleanoden die geschilderten anomalen Erscheinungen nicht auftreten, darauf hin, dass diesen eine chemische Eigentümlichkeit des Platins zugrunde liegt. Danach erscheint nun das Verhalten der Spannung bei der HCl-Elektrolyse mit frischer Platinanode folgendermassen:

Zunächst stellt sich die am metallischen Platin herrschende Spannung sehr schnell ein; sie würde konstant bleiben, wenn sich nicht allmählich eine Oxydhaut auf dem Platin bildete. Da dies aber der Fall ist, muss an Stelle der anfänglichen Spannung nun diejenige treten, welche am Platinoxyd herrscht, und die um ca. 0·5 Volt höher ist. Diese stellt sich nun aber erheblich langsamer ein, so dass erst nach mehrern Stunden der endgültige Wert erreicht wird. Nimmt man aber eine vorbehandelte Elektrode, so ist die Oxydhaut bereits vorhanden, und der erste Teil des geschilderten Vorganges fällt fort.

Die Frage, warum die anodische Überspannung an dem Platinoxyd um ca. 0·5 Volt höher ist, als an metallischem Platin, kann hier ganz beiseite bleiben; es genügt die bekannte Tatsache, dass die Überspannung allenthalben vom Material der Elektrode ausserordentlich abhängig ist. Sicher ist jedenfalls, dass die Oxydhaut nicht einfach durch ihren Übergangswiderstand wirkt, denn ich mass bei einem Versuch den Widerstand zwischen der rotierenden Elektrode und einer Hilfselektrode im Anodenraum mit Wechselstrom und Telephon und fand

während des labilen Zustandes 17·86 Ω, während des stabilen 17·82 Ω, während die Spannung um 0·6 Volt höher war.

Wird die vorbehandelte Elektrode mehrere Tage lang nicht benutzt, so zerfällt das Oxyd allmählich wieder oder löst sich in der Salzsäure, und die Elektrode gibt nachher zunächst wieder die labilen Spannungswerte. Immerhin bleibt die Wirkung der Vorbehandlung auch dann noch längere Zeit bemerkbar, indem sie die Neubildung der Oxydhaut begünstigt[1]).

Entstehung des Platinoxydes.

Da nun bei der Elektrolyse reiner verdünnter Schwefelsäure mit einer vorbehandelten Elektrode die hohen Spannungen — wie schon oben erwähnt — allmählich wieder zurückgehen, und da ferner in Schwefelsäure durch Zusatz von Salzsäure die Spannungen bedeutend erhöht werden[2]), so ist meiner Ansicht nach die Bildung der Oxydhaut eine Eigentümlichkeit des chlorhaltigen Elektrolyten; im Gegensatz dazu nehmen Luther und Brislee an, dass ihr Platin γ, das ja mit meinem oxydbedeckten Platin identisch ist, sich auch in reiner verdünnter Schwefelsäure bei der Elektrolyse bildet. Allerdings hat Ruer[3]) unter diesen Umständen tatsächlich ein (braunes) Platinoxyd erhalten, aber ich glaube aus den angeführten Gründen, dass es sich dabei nicht um dasjenige Oxyd (oder Oxychlorid?) handeln kann, von dem hier die Rede ist, wenigstens nicht um dieselbe Form.

Die Bildung unseres Oxydes erfolgt demnach durch ein Oxydationsmittel, welches bei der Elektrolyse eines chlorhaltigen Elektrolyten an der Anode entsteht. Es liegt nahe, dabei an die unterchlorige Säure zu denken, welche ja bei der Hydrolyse des Chlors nach der Gleichung: $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + H^{\cdot} + Cl'$ gebildet wird. Auf Grund dieser An-

[1]) Sackur und Alvares [Z. f. Elektroch. 14, 607 (1908); 15, 142 (1909)] haben an Eisen, Chrom und Nickel in verdünnter Schwefelsäure ganz ähnliche anodische Stromstärkespannungskurven gefunden, wie sie Fig. 5 für Platin in verdünnter Salzsäure zeigt; sie bezeichnen die Stromstärke in dem horizontalen Teil als die für den Eintritt der Passivität „kritische". Es liegt jedoch die Vermutung nahe, dass es sich auch dort um ein analoges Zeitphänomen handelt wie beim Platin, so dass man je nach den Versuchsbedingungen beliebige „kritische" Stromstärken erhalten könnte. Ob man aber auch in diesen Fällen die Bildung einer Oxydhaut als Ursache der „Passivität" annehmen kann, erscheint fraglich, wenngleich nicht ausgeschlossen.

[2]) Zum Beispiel fand ich: $^1/_1$-norm. H_2SO_4; 1 Amp.; 2·093 Volt; $^1/_1$-norm. H_2SO_4 + 0·0173-norm. HCl; 1 Amp.; 2·505 Volt. Vgl. Müller und Scheller, Zeitschr. f. anorg. Chemie 48, 112 (1905).

[3]) Zeitschr. f. Elektroch. 14, 309 (1908).

nahme müsste der Übergang der Spannung von dem labilen zum stabilen Wert um so schneller erfolgen, je grösser die *HOCl*-Konzentration an der Elektrode ist, also je verdünnter die Säure, je stärker der Strom, und je geringer die Rotationsgeschwindigkeit ist, denn mit wachsender Diffusionsschicht steigt die Cl_2- und damit auch die *HOCl*-Konzentration an der Elektrode. Die letztern beiden Punkte würden allerdings bei jedem andern durch die Elektrolyse an der Anode gebildeten und im Elektrolyten gelösten Oxydationsmittel auch zutreffen. Dass der Einfluss der Säurekonzentration und der Stromstärke tatsächlich in der geforderten Richtung liegt, wurde oben schon gesagt. Für den erwarteten Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit fand ich insofern eine qualitative Bestätigung, als bei völliger Unterbrechung der Rotation der Übergang zur stabilen Spannung sehr viel schneller erfolgte als sonst (vgl. Fig. 8). Eine genauere quantitative Untersuchung dieser Fragen lag ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit. Am besten würde sich dazu wohl die Beobachtung der Spannungszeitkurven eignen, da ihre Messung Willkürlichkeiten am wenigsten unterworfen ist, und man aus einer Schar solcher Kurven die andern konstruieren kann. Es wäre nicht unmöglich, dass sich dann auch in quantitativer Beziehung die merkwürdigen Beobachtungen von Luther und Brislee[1]) auf Grund der hier gegebenen Anschauungen aufklären liessen.

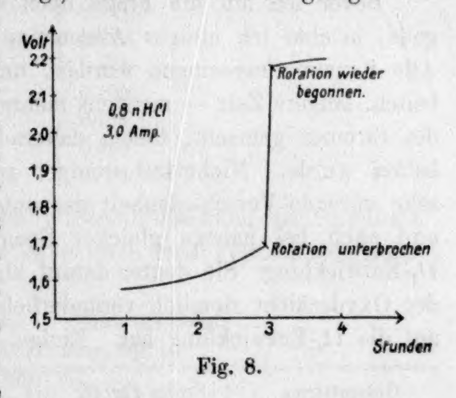


Fig. 8.

Die Sauerstoffentwicklung an der Anode.

„Chemische" oder „elektrochemische" Katalyse.

In der Einleitung wurde gezeigt, dass die anodische Sauerstoffentwicklung bei der Salzsäureelektrolyse als eine Katalyse des Deakonprozesses aufgefasst werden kann. Nach meinen Beobachtungen wird nun Sauerstoff nur bei Spannungen über 1·8 Volt in merklicher Menge gebildet, also nur, wenn die Elektrode sich in dem Zustand der stabilen Spannungen befindet. Sie ist dann nach der im vorigen Abschnitt gemachten Annahme mit einer Oxydhaut bedeckt, und deren Vorhanden-

[1]) Loc. cit.

sein erscheint also notwendig für den Eintritt der Katalyse. Der katalytische Vorgang kann nun entweder in einer rein chemischen, sekundären Beschleunigung des Deakonprozesses durch das Platinoxyd bestehen („chemische Katalyse"), oder er kann mit den elektrolytischen Entladungsvorgängen an oder in der Elektrode wesentlich verknüpft sein („elektrochemische Katalyse"); im letztern Falle wäre die Erhöhung der Spannung vielleicht die Hauptsache an der Wirkung der Oxydschicht[1]).

Reproduzierbarkeit der Messsungen.

Bevor ich auf die Frage nach der Art der Katalyse näher eingehe, möchte ich einiges Allgemeine über die Messungen bemerken. Alle Sauerstoffmessungen wurden, um im stationären Zustand zu arbeiten, längere Zeit — meistens mehrere Stunden — nach Einschaltung des Stromes gemacht, indem dauernd die Konzentration konstant erhalten wurde. Nichtsdestoweniger zeigte sich eine auffallende und sehr störende Verschiedenheit der unter gleichen äussern Bedingungen und auch bei nahezu gleicher Spannung erhaltenen Werte für die O_2-Entwicklung. Sie deutet darauf hin, dass die nähere Beschaffenheit der Oxydschicht ziemlich veränderlich ist und einen grossen Einfluss auf die O_2-Entwicklung hat. Einige Beispiele seien hier angeführt:

Gesamtstrom	Strom für O_2	Spannung	
0·25 Amp.	0·023 Amp.	2·030 Volt	0·2-norm. HCl ohne CO_2-Durchleitung
„	0·017 „	2·033 „	
1·00 Amp.	0·200 „	2·243 „	0·3-norm. HCl mit CO_2-Durchleitung
„	0·147 „	2·240 „	
„	0·105 „	2·247 „	
„	0·067 „	2·247 „	
2·00 Amp.	0·173 „	2·367 „	
„	0·143 „	2·365 „	

Über die Richtung der Veränderung lässt sich allgemein sagen, dass die Sauerstoffentwicklung immer mit der Zeit abnimmt. Pausiert man aber einmal mehrere Tage, so dass das Oxyd inzwischen ver-

[1]) Dass wenigstens ein Teil des Sauerstoffes auf rein chemischem Wege entsteht, zeigen zwei Versuche, bei denen ich auch ohne Strom Sauerstoffentwicklung beobachtete. Ich hatte erst ohne CO_2-Durchleitung eine Zeitlang elektrolysiert, so dass der Elektrolyt (0·2-norm. HCl) mit Chlor ziemlich gesättigt war (0·163-norm. bzw. 0·155-norm.). Dann unterbrach ich den Strom, aber nicht die Rotation, und erhielt nun eine langsame, gleichmässige Gasentwicklung: während 80 Min. 1·23 ccm O_2 und 11·44 ccm Cl_2 bei dem einen und während 60 Min. 1·01 ccm O_2 und 6·50 ccm Cl_2 bei dem andern Versuch; dies würde einer mittlern Stromstärke für Sauerstoff von 0·0044 Amp., bzw. 0·0048 Amp. entsprechen.

schwindet, so erhält man dann bei einem neuen Versuch an der nun frisch gebildeten Oxydhaut wieder bedeutend höhere Werte, zum Beispiel:

Gesamtstrom 1·0 Amp. Säure 0·3-norm.

Datum	Strom für O_2
16. 7.	0·132
	0·104
17. 7.	0·085
	0·071
Pause	
28. 7.	0·200
	0·147
29. 7.	0·150
	0·111
30. 7.	0·105
31. 7.	0·128
	0·096
	0·089

Bei mässigem Strom scheint die Wiederauffrischung der Oxydhaut allmählicher zu sein, so dass man dann auch eine Periode steigender Sauerstoffentwicklung beobachtet:

Gesamtstrom 0·20 Amp. Säure 0·3-norm.

3. 8.	0·0071 Amp. für O_2
4. 8.	0·013 „ „ „
	0·015 „ „ „

An einer schon mit stärkern Strömen vorbehandelten Elektrode steigt die Spannung nach Einschaltung des Stromes noch mehrere Stunden lang. Ich wollte nun sehen, ob hier mit dem Steigen der Spannung auch eine Vermehrung der Sauerstoffentwicklung verbunden ist, indem ich während der Elektrolyse zweimal den Sauerstoff mass. Ich erhielt folgende Zahlen (0·3-norm. HCl):

Gesamtstrom	Zeit nach der Einschaltung	Strom für O_2	Spannung
0·50 Amp.	1 St. 17 Min.	0·071 Amp.	2·155—2·160
	5 „ 47 „	0·061 „	2·179
1·00 Amp.	1 St. 46 Min.	0·100 Amp.	2·260
	6 „ 23 „	0·085 „	2·272
„	2 „ 17 „	0·105 „	2·262
	6 „ 08 „	0·096 „	2·275
„	0 „ 46 „	0·103 „	2·22—2·23
	5 „ 12 „	0·094 „	2·28
„	1 „ 36 „	0·078 „	2·22—2·23
	5 „ 57 „	0·067 „	2·247

Gesamtstrom	Zeit nach der Einschaltung	Strom für O_2	Spannung
2·00 Amp.	{ 0 St. 45 Min. { 5 „ 29 „	0·173 Amp. 0·157 „	2·367 2·398
„	{ 0 „ 43 „ { 2 „ 53 „	0·149 „ 0·143 „	2·348 2·365
„	{ 0 „ 51 „ { 2 „ 20 „	0·171 „ 0·168 „	2·36 2·377

Es zeigt sich also in keinem Fall eine Steigerung, dagegen immer entsprechend der oben erwähnten Tendenz eine Abnahme der Sauerstoffentwicklung[1]); der Grad der Abnahme ist verschieden, und man darf vielleicht annehmen, dass normaler Weise, d. h. wenn die Elektrode sich nicht verändern würde, die Sauerstoffentwicklung konstant bleibt; ihren Höchstwert erreicht sie jedenfalls viel schneller als die Spannung. In dem Schema Fig. 9 sind zum Vergleich die zeitlichen Änderungen der Spannung und der Sauerstoffentwicklung an einer frischen Elektrode dementsprechend dargestellt.

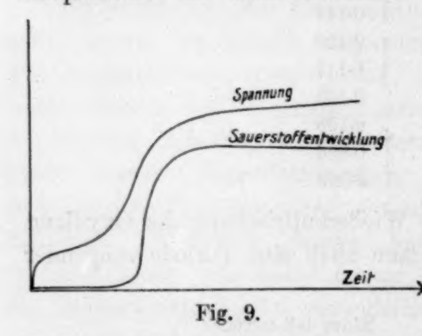


Fig. 9.

Die mitgeteilten Zahlen für die Sauerstoffentwicklung lassen erkennen, mit welchen Schwierigkeiten die Aufstellung systematischer Versuchsreihen unter willkürlich veränderten Bedingungen verknüpft ist; die ungewollten und unkontrollierbaren Veränderungen der Elektrode erlauben häufig keinen Vergleich der einzelnen Messungen untereinander. Man ist darauf angewiesen, zu warten, bis einmal durch einen glücklichen Zufall die Elektrode sich längere Zeit hindurch nicht ändert, was man durch häufige Wiederholung ein und desselben Kontrollversuches konstatiert.

Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit.

Die folgenden Versuche sollten die Frage entscheiden, ob der Sauerstoff durch „chemische“ oder durch „elektrochemische“ Katalyse

[1]) Ausser, wenn man die erste Messung noch in dem Übergangsstadium zwischen labiler und stabiler Spannung, bzw. metallischer und oxydierter Platinoberfläche macht:

0·05-norm. *HCl* 0·10 Amp. Gesamtstrom
nach 50 Min. 0·041 Amp. für O_2 bei 1·86—1·94 Volt
nach 3 St. 50 Min. 0·072 „ „ O_2 „ 2·094 Volt.

gebildet wird. Die Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit muss nämlich in beiden Fällen sehr verschieden sein. Bei der „chemischen" Katalyse würde der Sauerstoff nach der Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$$

entstehen, oder auch auf einem Umweg, indem erst unterchlorige Säure gebildet wird, und diese dann nach der Gleichung:

$$HClO = HCl + O$$

zerfällt. Die Intensität seiner Entwicklung müsste in beiden Fällen der Cl_2-Konzentration an der Elektrode proportional sein, da auch die $HOCl$-Konzentration dieser proportional ist gemäss der Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O = H^{\cdot} + Cl' + HClO.$$

Nun kann man wohl — wenigstens bei nicht zu grosser Stromstärke — annehmen, dass der grösste Teil des entwickelten Chlors die Elektrode in gelöstem Zustand durch Diffusion verlässt. Dann bildet sich also Konzentrationsgefälle für Cl_2 in der in Fig. 10 angedeuteten Form aus, dessen Grösse sich aus dem Diffusionskoeffizienten von Chlor, der Intensität der Chlorentwicklung und der Dicke der Diffusionsschicht angenähert berechnen lässt. Wird die Dicke der Diffusionsschicht verdoppelt, so steigt auch die Cl_2-Konzentration an der Elektrode nahezu auf das Doppelte, da die Aussenkonzentration infolge der kräftigen Durchspülung mit Kohlensäure sehr klein ist; sie beträgt ungefähr immer $^1/_{10}$ des Konzentrationsabfalles. Die Sauerstoffentwicklung müsste also bei der „chemischen" Katalyse der Diffusionsschichtdicke ungefähr proportional sein.

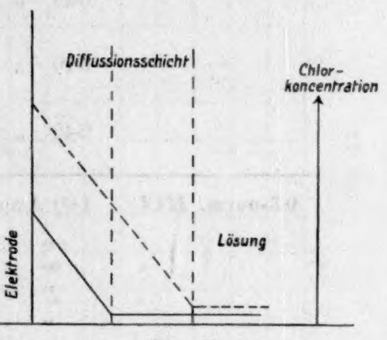


Fig. 10.

Bei der „elektrochemischen" Katalyse ist dagegen ein (in der gleichen Richtung liegender) Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit höchstens bei starken Strömen und sehr geringer Umdrehungszahl zu erwarten, weil sich dann vielleicht die Ionenverarmung bemerkbar machen würde.

Auf der nachfolgenden Tabelle sind nun die Ergebnisse der Versuche angeführt, wobei der Unterschied zwischen der grossen und der kleinen Rotationsgeschwindigkeit einer Verzwei- bis Verdreifachung der Diffusionsschichtdicke entspricht. Nach diesen Zahlen entsteht also der

Sauerstoff sicher nicht durch „chemische“ Katalyse[1]). Soweit bei den Schwankungen des Elektrodenzustandes überhaupt ein Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit zu bemerken ist, liegt er in der entgegengesetzten Richtung: geringere Sauerstoffentwicklung bei der kleinern Umdrehungszahl; vielleicht liegt dies an der Abnahme der Ausspülungsintensität durch den CO_2-Strom bei kleinerer Rührgeschwindigkeit; da ja im ganzen bei einem Versuch nur 3—9 ccm Sauerstoff aufgefangen wurden.

Gesamtstrom		Umdrehungen	Strom für O_2
0·05-norm. *HCl*	0·05 Amp.	210	0·035 Amp.
		1650	0·033 „
	0·10 „	1310	0·072 „
		184	0·072 „
	0·10 „	1330	0·068 „
		183	0·069 „
		1170	0·072 „
	0·20 „	1160	0·144 „
		1280	0·135 „
		220	0·126 „
	0·20 „	1400	0·137 „
		210	0·119 „
		1400	0·126 „
	0·40 „	1250	0·22–0·23 Amp.
		183	0·206 Amp.
		1330	0·210 „
0·3-norm. *HCl*	1·00 Amp.	1020	0·087 Amp.
		360	0·082 „
	„	313	0·085 „
	„	265	0·087 „
	„	256	0·086 „
	„	900	0·097 „
		240	0·090 „
	„	250	0·095 „
		950	0·069 „
	„	1020	0·087 „

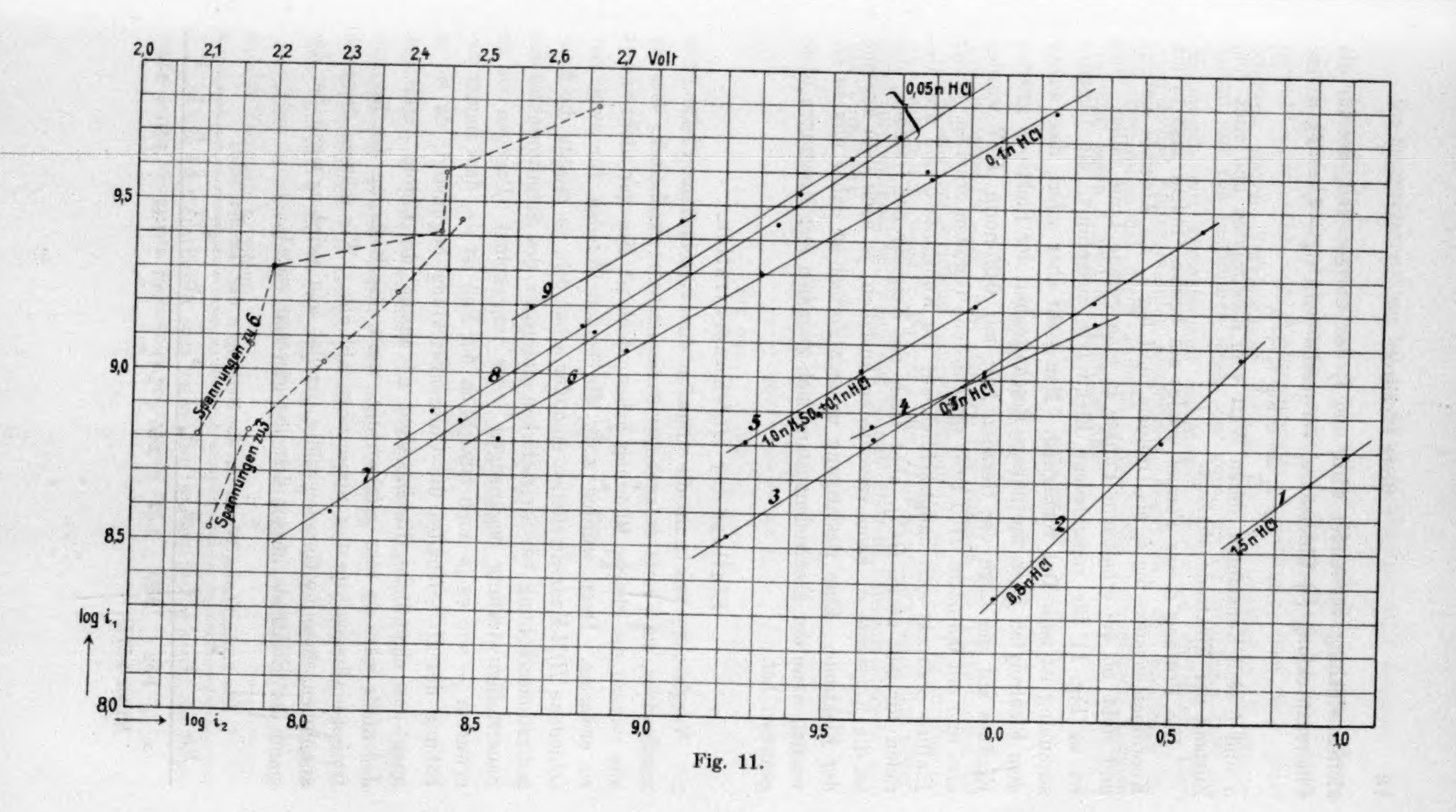
Die durch Klammern zusammengefassten Messungen beziehen sich auf eine ununterbrochene Elektrolyse.

Die Katalyse der Sauerstoffbildung hängt also unzweifelhaft mit den elektrochemischen Entladungsvorgängen wesentlich zusammen.

Abhängigkeit der Sauerstoffentwicklung von der Stromstärke.

Mit steigender Stromstärke steigt auch die Sauerstoffentwicklung, jedoch langsamer; das Verhältnis Chlor zu Sauerstoff verschiebt sich zugunsten des Chlors. Hierfür wurde eine sehr einfache Gesetzmässigkeit gefunden: Bezeichnet i_1 den Teil des Stromes, der für die Sauer-

[1]) Abgesehen von einem sehr kleinen Bruchteil, vgl. die Anm. auf S. 64.



2,0
2,1
2,2
2,3
2,4
2,5
2,6
2,7 Volt
0,05 n HCl
0,1 n HCl
9
8
6
7
5
1,0 n H2SO4 + 0,1 n HCl
4
0,3 n HCl
3
2
0,8 n HCl
1
1,5 n HCl
Spannungen zu 6
Spannungen zu 3
log i1
log i2
9,5
9,0
8,5
8,0
8,0
8,5
9,0
9,5
0,0
0,5
1,0

Fig. 11.

stoffentwicklung verwendet wird, und i_2 den übrigen Teil, der für die Chlorentwicklung (+ Chlorsäure) verwendet wird ($i_1 + i_2 = I$), so ist:

$$\log i_2 = a \log i_1 + b, \qquad (5)$$

a und b sind Konstanten, deren Wert vom Elektrolyten und auch vom Zustand der Elektrode abhängt.

Die Prüfung dieser Formel erfolgt am besten, indem man in ein Koordinatensystem $\log i_1$ als Ordinate und $\log i_2$ als Abszisse einträgt und sieht, ob die erhaltenen Punkte in eine gerade Linie fallen. Dies ist in Fig. 11 für verschiedene Elektrolyte ausgeführt; die Übereinstimmung ist zum Teil vorzüglich. Man sieht aber sofort, dass ausser dem Elektrolyten auch die nähere Beschaffenheit der Elektrode grossen Einfluss auf die Lage der Geraden hat; mit 0·05-norm. *HCl* wurden drei und mit 0·3-norm. *HCl* zwei verschiedene Geraden erhalten. Dieser Einfluss erstreckt sich hauptsächlich auf die Konstante b (die drei Geraden für 0·05-norm. *HCl*), aber auch die Neigung der Geraden, das ist die Konstante a, kann verschieden ausfallen, je nach dem Zustand der Elektrode. Eine Bestätigung unserer Formel ist daher nur zu erwarten, wenn der Elektrodenzustand sich zwischen den Messungen nicht geändert hat.

Einfluss der *HCl*-Konzentration.

Vergleichen wir nun die Geraden für verschiedene Elektrolyten miteinander, so könnte es zunächst bemerkenswert erscheinen, dass sie alle nahezu die gleiche Richtung haben; doch ist dies gar nicht anders zu erwarten. Denn würden z. B. die beiden Geraden für zwei verschiedene *HCl*-Konzentrationen einander schneiden, so müsste die Konzentrationserhöhung bei Stromstärken unterhalb des Schnittpunktes die Sauerstoffentwicklung begünstigen (oder umgekehrt). Dagegen ist zu erwarten — wie es ja auch tatsächlich der Fall ist —, dass immer Erhöhung des *HCl*-Gehaltes die Chlorentwicklung begünstigt, da sie ja auch das eigentliche Gleichgewicht zugunsten des Chlors verschiebt. Jedenfalls wäre es sehr merkwürdig, wenn die Richtung des Konzentrationseinflusses von der Stromstärke abhinge. Wir müssen demnach annehmen, dass die Geraden völlig parallel sein würden, wenn der Zustand der Elektrode immer derselbe gewesen wäre[1]).

[1]) Die beobachteten Werte für die Neigung a der Geraden sind:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a	1·32	0·99	1·47	2·05	1·61	1·67	1·47	1·50	1·58

Mittel 1·517.

Der Einfluss des Elektrolyten sollte also allein in dem Werte von b zum Ausdruck kommen, doch ist dieser Wert — wie schon betont — so sehr vom Elektrodenzustand abhängig, dass sich jener Einfluss durch Vergleichung der in Fig. 11 gegebenen Messungsreihen nur roh bestimmen lässt. Zur genauern Untersuchung habe ich Messungen mit verschiedener Salzsäurekonzentration an einem Tage unmittelbar hintereinander ausgeführt, damit sich die Elektrode inzwischen möglichst nicht änderte. Die beiden verglichenen Konzentrationen seien c' und c'', dann ist also:

$$\log i_2' = a \log i_1' + b'$$
$$\log i_2'' = a \log i_1'' + b''.$$

Die Differenz $(b' - b'')$ gibt also den Logarithmus des Verhältnisses der Chlorströme bei gleichem Sauerstoffstrom $(i_1' = i_1'')$. Uns interessiert nun wesentlich, welcher Potenz r der HCl-Konzentration c der Chlorstrom proportional ist, wenn der Sauerstoffstrom konstant bleibt[1]), also das Verhältnis:

$$\frac{\log \frac{i_2'}{i_2''}}{\log \frac{c'}{c''}} = \frac{b' - b''}{\log \frac{c'}{c''}} = r.$$

Sind die gemessenen Sauerstoffströme nicht gleich, so können wir $(b' - b'')$ berechnen, indem wir für a den mittlern Wert 1·52 setzen:

$$b' - b'' = \log \frac{i_2'}{i_2''} - a \log \frac{i_1'}{i_1''}$$

oder:

$$r = \frac{\log \frac{i_2'}{i_2''} + 1{\cdot}52 \log \frac{i_1''}{i_1'}}{\log \frac{c'}{c''}}.$$

Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Zahlen und die daraus berechneten Werte von r; in jeder Gruppe ist das Verhältnis der HCl-Konzentrationen durch das der Leitfähigkeiten gemessen. Ausserdem sind noch die Werte von r angeführt, die sich aus Fig. 11 durch ungefähre Ausmessung des mittlern Horizontalabstandes $(b' - b'')$ je zweier Geraden ergeben.

[1]) Man könnte natürlich auch ausrechnen, welcher Potenz von c der Sauerstoffstrom bei konstantem Chlorstrom proportional ist.

c_{HCl}	i_1	i_2	r		
0·04	0·666	0·334		1·39	1·67
0·103	0·409	0·591	2·04		
0·211	0·191	0·809			
0·099	0·346	0·654	2·07		
0·396	0·066	0·934			
0·05	0·286	0·214			1·63
0·198	0·161	0·839			
0·20	0·187	0·813	1·94		
0·922	0·087	4·913			
0·1 : 0·05	nach Fig. 11			1·3	
0·3 : 0·1			2·2		
0·3 : 0·05					1·8
0·8 : 0·3			1·8		
0·8 : 0·1			2·0		
1·5 : 0·8			2·0		

In dem Gebiet zwischen 0·1- und 1·5-norm. zeigt sich r gut konstant gleich 2; hier ist also der Chlorstrom bei konstantem Sauerstoffstrom dem Quadrat der HCl-Konzentration proportional, bei grösserer Verdünnung ändert er sich langsamer. Man könnte hieraus den Schluss ziehen, dass es in dem genannten Gebiet wesentlich auf die Konzentration der undissociierten Salzsäure ankommt; die Messungsreihe an dem Gemisch 1·0-norm. H_2SO_4, 0·1-norm. HCl (Nr. 5, Fig. 11) würde damit ungefähr übereinstimmen. Doch sind diesbezügliche Spekulationen wohl noch verfrüht, da wir über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für starke Elektrolyte doch noch nicht genügend orientiert sind.

Solange sich die Elektrode nicht ändert, können wir jetzt also die Sauerstoffentwicklung für beliebige Stromstärken und Salzsäurekonzentrationen von 0·1—1·5-norm. durch zwei Konstanten darstellen nach der Formel:

$$\log i_2 = a \log i_1 + 2 \log c + b_0. \qquad (6)$$

Kennt man den Wert von a, so kann man mittels dieser Formel aus jedem einzelnen Versuch b_0 berechnen; dies ist in der folgenden Tabelle geschehen, in der alle für das genannte Konzentrationsgebiet vorliegenden zuverlässigen Messungen berücksichtigt sind. Ausgenommen sind nur die Versuche, bei denen der Zustand der Elektrode offensichtlich sehr veränderlich war, z. B. die auf Seite 64, 65 angeführten. Bei der Berechnung von b_0 ist für a der Mittelwert 1·517 angenommen.

Die Tabelle zeigt, inwieweit Gleichung (6) praktisch auch Messungen wiederzugeben vermag, welche zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Elektrodenzuständen gemacht sind. b_0 ist, wie zu erwarten

war, nur annähernd konstant, zeigt aber keinen bestimmten Gang. Die letzte Kolumne illustriert die Schwankungen des Elektrodenzustandes.

HCl-Konzentration c	Gesamtstrom I	b_0	Abweichung vom Mittel $b_0 - 2{\cdot}466$
0·10-norm.	0·05 Amp.	2·614	+ 0·148
"	0·10 "	2·369	— 0·097
"	0·20 "	2·336	— 0·130
"	0·25 "	2·653	+ 0·187
"	0·40 "	2·363	— 0·103
"	0·58 "	2·407	— 0·059
"	1·00 "	2·423	— 0·043
"	"	2·376	— 0·090
"	"	2·335	— 0·131
"	"	2·523	+ 0·057
"	2·00 Amp.	2·478	+ 0·012
0·20-norm.	1·00 Amp.	2·410	— 0·056
"	"	2·523	+ 0·066
"	"	2·350	— 0·116
0·30-norm.	0·20 Amp.	2·494	+ 0·028
"	0·50 "	2·476	+ 0·010
"	"	2·412	— 0·054
"	1·00 Amp.	2·482	+ 0·016
"	"	2·495	+ 0·029
"	"	2·626	+ 0·160
"	2·00 Amp.	2·480	+ 0·014
"	"	2·582	+ 0·116
"	4·00 Amp.	2·463	— 0·003
0·40-norm.	1·00 Amp.	2·566	+ 0·100
0·80-norm.	1·00 Amp.	2·672	+ 0·206
"	3·00 "	2·454	— 0·012
"	5·00 "	2·299	— 0·167
"	"	2·416	— 0·050
0·92-norm.	5·00 Amp.	2·372	— 0·094
1·50-norm.	5·00 Amp.	2·534	+ 0·068
"	"	2·422	— 0·044
"	10·00 Amp.	2·488	+ 0·022
	Mittel	2·466	0·078 Mittel der absoluten Werte

Theoretische Deutung.

In dem Bestreben, eine theoretische Deutung für die Gesetzmässigkeit $\log i_2 = a \log i_1 + b$ (bei konstanter Zusammensetzung des Elektrolyten) zu finden, gelangte ich zu folgender Auffassung: Jeder der beiden Ströme, Chlorstrom und Sauerstoffstrom, deren Summe gleich der Gesamtstromstärke ist, bestimmt einzeln für sich die Spannung an

der Elektrode. Nach Jahn[1]) und Haber und Russ[2]) lässt sich nämlich die Spannung an einer mit Überspannung arbeitenden Elektrode als Funktion der Stromstärke durch die Gleichung:

$$E = A . \log I + B \tag{7}$$

darstellen, wo A und B empirische Konstanten sind. Jahn fand diese Beziehung z. B. an der Anode (platiniertes Platin) in verdünnter Schwefelsäure mit den Werten $A = 0{\cdot}1845$, $B = 2{\cdot}403$ (bei 0°) gut bestätigt. In unserm Fall wäre also für den Sauerstoffstrom:

$$E_1 = A_1 \log i_1 + B_1 \tag{8}$$

und für den Chlorstrom:

$$E_2 = A_2 \log i_2 + B_2. \tag{9}$$

Nun kann aber die Spannung an der Elektrode nur einen Wert haben, also ist:

$$E_1 = E_2 = E \tag{10}$$

und:

$$A_1 \log i_1 + B_1 = A_2 \log i_2 + B_2,$$

bzw.:

$$\log i_2 = \frac{A_1}{A_2} \log i_1 + \frac{B_1 - B_2}{A_2}, \tag{11}$$

$$\frac{A_1}{A_2} = a \qquad \frac{B_1 - B_2}{A_2} = b.$$

In der Einleitung wurde gezeigt, dass bei der umkehrbaren elektrolytischen Abscheidung eines Gemisches jeder der Bestandteile für sich die Spannung bestimmt, unabhängig vom Mischungsverhältnis. Nach der hier entwickelten Auffassung stellt nun also dieser Satz, der bei der Elektrolyse ohne Überspannung eine thermodynamische Notwendigkeit ist, auch bei der Elektrolyse mit Überspannung das massgebende Prinzip dar, wenn er auch hier thermodynamisch nicht vorauszusehen ist.

Auf Grund dieser Anschauung wird der experimentelle Befund verständlich. Gleichzeitig erklärt sich aber auch manche Unregelmässigkeit. Es ist ja bekannt, dass in beliebigem Elektrolyten und an den meisten Elektroden die Überspannung mit der Zeit langsam bis auf ihren Endwert steigt, und zwar bei jeder Stromstärke; also wächst allgemein die Grösse B innerhalb eines Versuches allmählich bis zu einem gewissen Wert. Aber auch von Versuch zu Versuch verändern sich häufig die Grössen A und B, denn man erhält selten in zwei korrespondierenden Versuchen genau die gleiche Überspannung. Besonders wenn die Elektrode mit einer leicht physikalischen Änderungen unter-

[1]) Grundr. d. Elektroch. 2, 499.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 257 (1904).

worfenen Schicht bedeckt ist, macht sich dies geltend; gute und schlechte, frische und vielgebrauchte Platinierungen geben verschiedene Überspannungen. Somit darf es nicht Wunder nehmen, wenn auch in unserm Fall, wo die Elektrode mit einer Oxydschicht bedeckt ist, die Grössen A_1, A_2, B_1 und B_2 nicht ganz konstant sind; zumal die Oxydschicht sicher sehr dünn, also leicht relativ grossen Änderungen ihrer Dicke unterworfen ist.

Betrachten wir zunächst die zeitlichen Änderungen während eines Versuches, nachdem die Oxydhaut sich gebildet hat: Die Spannung steigt, indem, wie gesagt, die Grössen B_1 und B_2 allmählich wachsen; geschieht dies im gleichen Betrage, so bleibt die Differenz $B_1 - B_2$ und damit nach Gleichung (11) auch die Sauerstoffentwicklung konstant. Tatsächlich sinkt sehr häufig der Sauerstoffstrom, während die Spannung noch steigt (S. 66), ein Zeichen, dass B_2 etwas langsamer steigt als B_1. Schwankungen des Elektrodenzustandes, welche B_1 und B_2 um den gleichen Betrag verändern, scheinen auch zwischen den einzelnen Versuchen besonders leicht vorzukommen, denn wenn auch die Elektrode konstant genug ist, dass die Gleichung (11), bzw. (5):

$$\log i_2 = a \log i_1 + b$$

gilt, so hängt doch häufig die Spannung nicht ganz geradlinig mit dem Logarithmus des Sauerstoff- oder des Chlorstroms zusammen, wie es nach Gleichung (8) und (9) der Fall sein sollte. Als Beispiel habe ich auf der Fig. 11 für die Versuche an 0·1-norm. HCl (Gerade 6) und 0·3-norm. HCl (Gerade 3), für welche die Gleichung (5) besonders gut stimmt, auch die der Gleichung (8) entsprechenden Kurven (gestrichelt) eingetragen, indem ich für die Spannungen die obere Abszisse benutzte; die Abweichungen von der Geraden sind bei den übrigen Versuchsreihen ungefähr ebenso gross; der Übersichtlichkeit halber habe ich mich auf die Wiedergabe dieser beiden Beispiele beschränkt.

Sind schliesslich die Veränderungen der Elektrode zwischen den einzelnen Versuchen einer Reihe derart, dass A_1, A_2 oder $(B_1 - B_2)$ sich ändern, so ist eine Bestätigung von Gleichung (11), bzw. Gleichung (5) nicht mehr zu erwarten.

Die hier entwickelte Anschauung erlaubt also eine theoretische Deutung nicht nur der in Gleichung (5) ausgedrückten Gesetzmässigkeit, sondern auch der Abweichungen davon.

Wir können nun noch eine weitere Konsequenz aus unserer Theorie ziehen auf Grund der folgenden Betrachtungen betreffs der Überspannung: Die elektrolytische Entwicklung eines Gases unter Überspannung

ist ein irreversibler Vorgang; dieser Vorgang lässt sich in einzelne Teilvorgänge zerlegen[1]):

1) Heranführung der Ionen an die Elektrode, 2) Entladung der Ionen, 3) Bildung des normalen Gases aus den Entladungsprodukten. Der Energieaufwand unter 1) kann berechnet werden; er ist zu vernachlässigen, falls keine erhebliche Verarmung von Ionen an der Elektrode eintritt, wie dies bei uns der Fall ist. Wir wollen nun zunächst in Übereinstimmung mit den meisten Erklärungsversuchen für die Überspannung die Annahme machen, dass der Vorgang 2) — die eigentliche Entladung — umkehrbar verläuft, und also der ganze Verlust an freier Energie durch 3) bedingt ist. Hieraus folgt dann sofort, dass die Nernstsche Formel für die E. K. eine Elektrode zwar nicht auf den ganzen Vorgang, wohl aber auf den Teilvorgang 2) anwendbar ist, da sie für jede reversible Elektrolyse gilt. Danach ist:

$$E = E_0 + RT . \frac{1}{n} \log \frac{C^{\frac{n}{m}}}{c}, \qquad (12)$$

wo E_0 die Spannung einer aus dem Gas gebildeten Elektrode mit normaler Gas- und Ionenkonzentration ist, c die benutzte Ionen- und C die benutzte Gaskonzentration, m die Zahl der Ladungen pro Gasmolekül, n diejenige pro Ion. Bei der elektrolytischen Gasentwicklung mit Überspannung ist C also die Konzentration der Entladungsprodukte unmittelbar nach der Entladung, da nur bis hierher sich die Umkehrbarkeit des Vorganges erstreckt. Berechnet man C, indem man Gleichung (12) mit der empirischen Beziehung (7) für die Spannung kombiniert, so erhält man:

$$E_0 + \frac{RT}{n} \log \frac{C^{\frac{n}{m}}}{c} = A \log I + B,$$

$$C = c^{\frac{m}{n}} . e^{\frac{(B - E_0)m}{RT}} . I^{\frac{Am}{RT}}. \qquad (13)$$

Danach ergeben sich ungeheuer grosse Werte für C, welche auch mit der Stromstärke ungeheuer schnell wachsen, bei dem obenerwähnten Versuch von Jahn z. B. der 13. Potenz, bei einer Versuchsreihe von mir (Nr. 3, Fig. 11) sogar der 33. Potenz proportional. An eine eigentliche Volumenkonzentration ist dabei nicht mehr zu denken, vielmehr nur noch im übertragenen Sinn an einen Zustand besonders grosser freier Energie, der ausser durch Volumenkonzentration z. B.

[1]) Vgl. Möller, Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 226 (1909).

auch durch Oberflächenkräfte oder auch durch chemische Bindung mit dem Elektrodenmaterial verursacht sein kann; wir wollen diesen Zustand als den Konzentrationszustand bezeichnen.

Das Irreversible bei der elektrolytischen Gasentwicklung mit Überspannung würde dann also in dem Übergang der entladenen Produkte aus dem Konzentrationszustand in den gewöhnlichen Gaszustand liegen. Wenden wir diese Anschauung nun auf unsere Theorie für die anodische O_2- und Cl_2-Entwicklung in verdünnter Salzsäure an: Chlor- und Sauerstoffstrom bestimmen einzeln für sich die Spannung, für beide gilt also auch die Gleichung (12) und die anschliessende Überlegung; das Irreversible des ganzen Vorganges beginnt also erst mit dem Übergang vom Konzentrationszustand in den gewöhnlichen Gaszustand, bis dahin verläuft alles reversibel, und somit folgt: Chlor- und Sauerstoff stehen unmittelbar nach der Entladung miteinander im Gleichgewicht, die Verschiebung des Gleichgewichts erfolgt erst durch die verschiedene Geschwindigkeit, mit der die beiden Gase vom Konzentrationszustand in den gewöhnlichen Gaszustand übergehen.

Dies gilt unter der obengemachten Annahme, dass die eigentliche Entladung (Vorgang 2) immer umkehrbar verläuft. Diese Annahme ist nun allerdings — wenigstens in unserm Fall — nicht ohne Bedenken. Denn man sollte meinen, dass die Reaktionswiderstände, welche den Übergang der Entladungsprodukte vom Konzentrations- in den gewöhnlichen Gaszustand erschweren und so die zu einer bestimmten Entwicklungsintensität notwendige „Konzentration“ C bestimmen, wesentlich durch die chemische und physikalische Natur der Elektrode bedingt sind. Demnach sollte C durch die (Teil-)Stromstärke und den Elektrodenzustand gegeben sein und nicht wesentlich vom Elektrolyten abhängen. Schreiben wir also die Gleichung (12) für die Spannung in der Form:

$$E = E_0 + \frac{RT}{m} \log C - \frac{RT}{n} \log c, \qquad (14)$$

so sollte der Einfluss des Elektrolyten allein in dem letzten Gliede liegen, also bei allen Stromstärken gleich und ebenso gross sein wie an einer umkehrbaren Elektrode. Die gemessenen Spannungen liessen sich danach durch Addition von $\frac{RT}{n} \log \frac{c}{c_0}$ auf die Ionenkonzentration c_0 reduzieren, und der Einfluss des Elektrolyten müsste dadurch eliminiert sein; die so reduzierten Stromstärkespannungskurven für verschiedene Elektrolyte müssten also zusammenfallen.

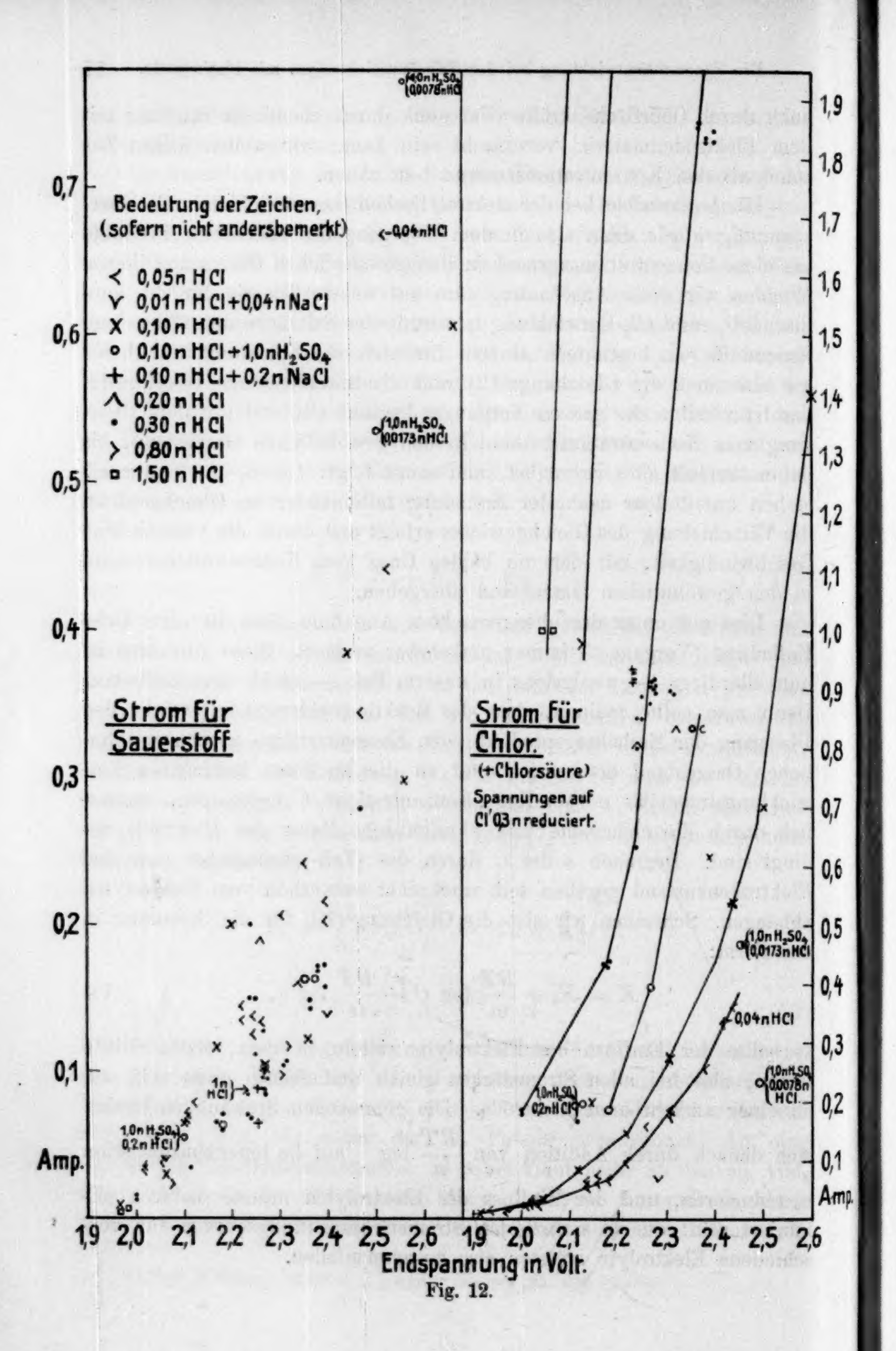

Bedeutung der Zeichen,
(sofern nicht andersbemerkt)
< 0,05 n HCl
Y 0,01 n HCl + 0,04 n NaCl
X 0,10 n HCl
○ 0,10 n HCl + 1,0 n H₂SO₄
+ 0,10 n HCl + 0,2 n NaCl
Λ 0,20 n HCl
• 0,30 n HCl
> 0,80 n HCl
□ 1,50 n HCl
Strom für Sauerstoff
Strom für Chlor.
(+Chlorsäure)
Spannungen auf Cl' 0,3 n reduciert.
<-0,04 n HCl
0,04 n HCl
Amp.
Endspannung in Volt.

Fig. 12.

In Fig. 12 sind nun die gemessenen Spannungen in der Abhängigkeit vom Sauerstoffstrom und vom Chlorstrom eingezeichnet; es sind dabei nur diejenigen Versuche berücksichtigt, bei denen die endgültige Spannung gemessen werden konnte, denn die Wahl eines der vorhergehenden Spannungswerte hat etwas Willkürliches an sich (vgl. S. 66). Für den Sauerstoff sind die Spannungen schon von selbst auf gleiche OH'-Ionenkonzentration reduziert, da sie gegen eine Wasserstoffelektrode gemessen wurden, die mit derselben Lösung gefüllt war, welche gerade elektrolysiert wurde. Für Chlor sind sie nach Gleichung (14) auf Cl' 0·3-norm., gemessen gegen eine 0·3-norm. $H^{\cdot}-H_2$-Elektrode umgerechnet.

Beim Sauerstoff zeigen sich in der Spannung zwar grosse Unregelmässigkeiten, aber — wie erwartet — kein wesentlicher Einfluss des Elektrolyten; beim Chlor dagegen ist eine Abhängigkeit der reduzierten Spannungen vom Elektrolyten ganz deutlich, und zwar werden sie kleiner, wenn man die HCl-Konzentration steigert oder H_2SO_4 zusetzt, also sowohl durch Erhöhung der Cl'- wie auch der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration.

Wenigstens eine der gemachten Voraussetzungen trifft also für den Chlorstrom nicht zu. Halten wir an der Auffassung fest, dass die die Überspannung veranlassenden Reaktionswiderstände wesentlich durch den Elektrodenzustand gegeben sind, so kommen wir zu dem Schluss, dass die Anwendung der Gleichung (12), bzw. (14) fehlerhaft war, dass also beim Chlor auch die Entladung selbst am Platinoxyd bereits irreversibel verläuft.

Dann ist also die Chlorkonzentration unmittelbar nach der Entladung kleiner, als wenn die Entladung reversibel ist. Unser oben gewonnenes Resultat, dass zwischen Chlor und Sauerstoff unmittelbar nach der Entladung Gleichgewicht bestehe, müssen wir also dahin modifizieren, dass daselbst die Konzentration des Chlors sogar kleiner ist, als dem Gleichgewicht entspricht. Erst infolge der grossen Verschiedenheit in der Übergangsgeschwindigkeit ist in dem schliesslich austretenden Gasgemisch das Verhältnis dann das umgekehrte.

Derjenige Vorgang, welcher das Ergebnis hauptsächlich beeinflusst, ist, wie wir gesehen haben, der Übergang der Entladungsprodukte vom Konzentrations- in den gewöhnlichen Gaszustand. Dass hierfür die Natur und die besondern Eigenschaften der Elektrodenoberfläche massgebend sind, ist sicher; ob es sich aber um eine speziell chemische Mitwirkung des Platinoxyds handelt, dafür liegt ein sicherer Anhalt bis jetzt noch nicht vor. Vielleicht könnte der Wert der Konstanten a in

Gleichung (5) (im Mittel 1·52 = $^3/_2$) hierfür einen Fingerzeig geben. Doch müsste eine hierauf basierende Theorie auch den weit ausserhalb der Versuchsfehler liegenden Abweichungen von dem genannten Wert gerecht werden können.

Gemische von Schwefelsäure und Salzsäure.

Die sämtlichen bisherigen Ausführungen über die Spannung und über die Sauerstoffentwicklung gelten auch für Gemische von H_2SO_4- und HCl-Lösungen, wenn während der Elektrolyse die Zusammensetzung konstant erhalten wird. Die Resultate sind in die Fig. 11 und 12 mit aufgenommen. Hier seien nur noch einige ausserhalb des übrigen Zusammenhanges stehende Bemerkungen nachgetragen. Wie auf Seite 62 erwähnt wurde, bewirkt ein Salzsäurezusatz zu verdünnter Schwefelsäure ein bedeutendes Anwachsen der anodischen Überspannung, weil sich auf dem Platin eine Oxydhaut bildet. Die Spannung ist aber, gerade wie in reiner Salzsäure, umso niedriger, je grösser die HCl-Konzentration ist[1]). Erhöhung des HCl-Gehaltes begünstigt eben die Chlorbildung, und da die Gesamtstromstärke konstant erhalten wird, sinkt die Sauerstoffentwicklung und somit auch die Spannung. Denn die Sauerstoffstromspannungskurve an der oxydbedeckten Elektrode ist ja, wie wir sahen, vom Elektrolyten unabhängig, wenn der OH'-Gehalt nicht wesentlich geändert wird. Da aber in salzsäurefreier Lösung die Spannung wieder viel niedriger ist, weil dann die Oxydhaut fehlt, so muss bei einer sehr kleinen Salzsäurekonzentration ein Maximum der Spannung liegen; unterhalb derselben ist dann die völlige Ausbildung der Oxydhaut nicht mehr möglich. Experimentell erreicht man dieses Gebiet am einfachsten, indem man während der Elektrolyse die zersetzte Salzsäure nicht ersetzt; dann steigt die Spannung zuerst und fällt nachher wieder, wie das folgende Beispiel zeigt.

1 Amp. HCl anfangs ca. 0·05-norm.

Zeit nach Einschaltung	Spannung
1 St. 30 Min.	2·270 Volt
3 „ 20 „	2·504 „
4 „ —	2·521 „
4 „ 25 „	2·523 „
4 „ 50 „	2·521 „
5 „ 50 „	2·502 „
6 „ 30 „	2·488 „

[1]) Vgl. Müller und Scheller, Zeitschr. f. anorg. Chemie 48, 112 (1905).

Der Maximalwert der Spannung ist erklärlicher Weise kein sehr scharf definierter; so fand ich an drei aufeinander folgenden Tagen die Werte 2·465, 2·523, 2·598 Volt (in 1·0-norm. H_2SO_4 bei 1 Amp.).

Ich beobachtete nun, wenn die Spannung ihren Höchstwert erreicht oder etwas überschritten hatte, eine scheinbar sehr starke Ozonentwicklung. Denn trotz der grossen Verdünnung durch den CO_2-Strom waren die Gummiverbindungen binnen weniger Minuten zerstört, und das austretende Gas roch intensiv nach Ozon. Zur Analyse ersetzte ich den Gummischlauch durch eine bewegliche Quecksilberringnapfverbindung und leitete das Gas in einem Zehnkugelrohr durch neutrale Jodkaliumlösung. Ozon und Chlor scheiden dabei Jod aus, das Ozon bildet aber gleichzeitig Alkali nach der Gleichung:

$$2KJ + O_3 + H_2O = 2KOH + 2J + O_2.$$

Durch Bestimmung des Alkalititers und des Jodtiters der vorgelegten Lösung konnte ich also Ozon- und Chlorentwicklung einzeln nebeneinander bestimmen. So ergab sich, dass die Ozonbildung in Wirklichkeit nur sehr gering ist. Als höchstes fand ich 0·02 Amp. für Ozon neben 0·037 Amp. für Chlor bei 2·595 Volt (mit 1 Amp. in 1·0-norm. H_2SO_4). Auch in reiner Salzsäure konnte ich bei Spannungen von ca. 2·5 Volt und höher öfter Ozongeruch bemerken.

Zusammenfassung.

1. Bei der Salzsäureelektrolyse mit Platinanode tritt bei jeder Stromstärke allmählich eine bleibende Veränderung der Elektrode ein, welche sich durch Erhöhung der Spannung um ca. 0·5 Volt zu erkennen gibt und wahrscheinlich auf der Bildung einer Oxydhaut beruht.

2. Merkliche Sauerstoffbildung an der Anode erfolgt nur, wenn die Elektrode mit der Oxydschicht bedeckt ist.

3. Die Abhängigkeit der Sauerstoffentwicklung von der Stromstärke ist bei konstanter Zusammensetzung des Elektrolyten und unveränderter Elektrode durch die Gleichung:

$$\log i_2 = a \log i_1 + b$$

gegeben.

4. Die Abhängigkeit von der HCl-Konzentration lässt sich in dem Gebiet zwischen 0·1- und 1·5-norm. durch die Gleichung:

$$b = b_0 + 2 \log c$$

ausdrücken.

5. Auf Grund der unter 3. angeführten Regelmässigkeit wurde eine Theorie der Sauerstoffentwicklung gegeben, durch welche die Vor-

gänge bei der Entladung auf die Erscheinungen der Überspannung zurückgeführt werden, ohne über deren Wesen besondere Hypothesen aufzustellen.

6. Da die Konzentration des Sauerstoffes in dem austretenden Gasgemisch kleiner ist, als dem Gleichgewicht der Reaktion:

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,HCl + O_2$$

entspricht, erscheint das Resultat der Elektrolyse als eine Katalyse dieses Vorganges. Für die eigentliche Entladung trifft dies aber nicht zu, denn unmittelbar nach der Entladung, im „Konzentrationszustand", ist die „Konzentration" des Sauerstoffes wahrscheinlich sogar grösser, jedenfalls nicht kleiner, als dem Gleichgewicht entspricht. Dagegen ist die Übergangsgeschwindigkeit zwischen dem Konzentrations- und dem gewöhnlichen Gaszustand für den Sauerstoff erheblich kleiner, als für das Chlor.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Nernst, für die Anregung zu dieser Arbeit und sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Gleichgewichte in quaternären Systemen.
Das System: Natriumoxyd—Baryumoxyd—Salzsäure und Wasser.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 09.)

1. Einleitung.

Das aus den vier Komponenten: Wasser, Natriumoxyd, Baryumoxyd und Salzsäure aufgebaute quaternäre System enthält die ternären Systeme:

a. Wasser—Natriumoxyd—Baryumoxyd,
b. Wasser—Natriumoxyd—Salzsäure,
c. Wasser—Baryumoxyd—Salzsäure,
d. Wasser—Natriumchlorid—Baryumchlorid,

welche, eben wie das quaternäre System, alle bei 30° untersucht sind.

2. Das System: Wasser—Natriumoxyd—Baryumoxyd.

Bei 30° treten in diesem System die folgenden vier festen Stoffe als Bodenkörper auf: $NaOH.H_2O = Na_2O.3H_2O$, $Ba(OH)_2.H_2O = BaO.2H_2O$, $Ba(OH)_2.3H_2O = BaO.4H_2O$ und $Ba(OH)_2.8H_2O = BaO.9H_2O$. Nimmt man Wasser, Na_2O und BaO als Komponenten, dann kann man den ersten festen Stoff auf Seite Wasser—Na_2O, die drei andern auf Seite Wasser—BaO eines Dreiecks eintragen.

Die Isotherme von 30° besteht also aus vier Sättigungskurven, welche die Zusammensetzungen der mit $NaOH.H_2O$, $BaO.2H_2O$, $BaO.4H_2O$ und $BaO.9H_2O$ gesättigten Lösungen darstellen. In Fig. 2, welche später noch erörtert werden soll, sind auf W—BaO die Mole BaO, auf W—Na_2O die Mole Na_2O, welche in 100 Molen der Lösungen enthalten sind, eingetragen.

Es stellt Kurve *ab* die $NaOH$ enthaltenden und mit $BaO.9H_2O$ gesättigten Lösungen dar; *bc* ist die Sättigungskurve des Hydrates $BaO.4H_2O$, *cd* diejenige des Hydrates $BaO.2H_2O$ und *ed* diejenige des $NaOH.H_2O$. Es stellt Punkt *a* also die wässerige mit $BaO.9H_2O$

gesättigte Lösung dar, *e* die Löslichkeit des $NaOH.H_2O$ in reinem Wasser, *d*, *c* und *b* die zugleich mit $NaOH.H_2O + BaO.2H_2O$, $BaO.2H_2O + BaO.4H_2O$ und $BaO.4H_2O + BaO.9H_2O$ gesättigten Lösungen.

In Tabelle 1 findet man die Zusammensetzungen der Lösungen und die festen Stoffe, mit denen die Lösungen gesättigt, in Gewichtsprozenten angegeben.

Tabelle 1.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten bei 30°.

% BaO	% Na_2O	Fester Stoff
4·99	0	$BaO.9H_2O$
1·29	4·78	"
0·89	6·43	"
0·57	9·63	"
0·53	11·62	"
0·47	17·87	"
1·06	23·28	"
1·87	24·63	$BaO.9H_2O + BaO.4H_2O$
1·84	26·14	$BaO.4H_2O$
1·75	27·72	"
1·58	28·43	"
1·34	29·24	$BaO.4H_2O + BaO.2H_2O$
0·82	32·12	$BaO.2H_2O$
0·59	34·72	"
0·57	41·09	$BaO.2H_2O + NaOH.H_2O$
0	+ 42	$NaOH.H_2O$

Es sind jedoch nicht allein die Zusammensetzungen der Lösungen, sondern auch noch diejenigen der entsprechenden Reste bestimmt; mit Hilfe dieser sind die Zusammensetzungen der Bodenkörper ermittelt. Es ist aus Tabelle 1 sofort ersichtlich, dass bei zunehmendem Na_2O-Gehalt der BaO-Gehalt der mit $BaO.9H_2O$ gesättigten Lösungen erst ab- und danach wieder zunimmt, bis schliesslich die Umwandlung von $BaO.9H_2O$ in $BaO.4H_2O$ stattfindet. Danach nimmt der BaO-Gehalt bei steigendem Na_2O-Gehalt der Lösungen fortwährend ab; wenn sie zugleich mit $NaOH.H_2O$ und $BaO.2H_2O$ gesättigt ist, dann hat der BaO-Gehalt bis 0·57% abgenommen.

3. Das System: Wasser—Natriumoxyd—Salzsäure.

Ausser dem $NaOH.H_2O$ tritt in diesem System noch das $NaCl$ als feste Phase auf, so dass wir es in die zwei andern ternären Systeme:

Wasser—Na_2O—$NaCl$ und Wasser—$NaCl$—HCl.

zerlegt denken können.

a. Das System: Wasser—Na_2O—$NaCl$.

Es treten in diesem System $NaOH.H_2O$ und $NaCl$ als Bodenkörper auf; die Isotherme besteht also auch aus nur zwei Sättigungskurven. In Fig. 2 sind auf $W—Na_2Cl_2$ die Mole Na_2Cl_2 und auf $W—Na_2O$ die Mole Na_2O, welche auf 100 Molen in der Lösung enthalten sind, eingetragen. Es stellt nun gf die Sättigungskurve des $NaCl$ und ef diejenige des $NaOH.H_2O$ dar; Punkt f gibt die zugleich mit den beiden festen Stoffen gesättigte Lösung an.

In Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen der Lösungen und die festen Stoffe, mit denen diese gesättigt, angegeben.

Tabelle 2.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten bei 30°.

% Na_2O	% $NaCl$	Fester Stoff
0	26·47	$NaCl$
4·47	21·49	"
12·22	13·62	"
24·48	4·36	"
29·31	2·40	"
37·85	1·12	"
41·42	0·97	$NaCl + NaOH.H_2O$
± 42	0	$NaOH.H_2O$

Wie aus dieser Tabelle und aus Kurve gf ersichtlich, nimmt bei zunehmendem $NaOH$-Gehalt der Lösung die Löslichkeit des $NaCl$ fortwährend ab; die mit $NaOH.H_2O$ und $NaCl$ gesättigte Lösung enthält bei 30° nur noch 0·97% $NaCl$.

b. Das System: Wasser—HCl—$NaCl$.

Insoweit dies System untersucht ist, tritt bei 30° nur allein das $NaCl$ als Bodenkörper auf; mit Hilfe der Tabelle 3 ist die Sättigungskurve leicht zu zeichnen.

Tabelle 3.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 30°.

% HCl	% $NaCl$	Fester Stoff
0	26·47	$NaCl$
6·93	16·16	"
12·50	9·35	"
17·35	4·52	"
35·60	0·11	"

Es folgt sofort aus dieser Tabelle, dass die Löslichkeit des $NaCl$ bei zunehmendem HCl-Gehalt der Lösung stark abnimmt.

c. Das System: Wasser—Na_2O—HCl.

Man kann, wenn man Wasser, Na_2O und HCl als Komponenten wählt, die beiden Systeme: Wasser—Na_2O—$NaCl$ und Wasser—HCl—$NaCl$ in einem System vereinigen. Man muss das $NaCl$ dann jedoch als eine Verbindung von Na_2O und HCl betrachten, wobei jedoch Wasser abgespalten wird. Man hat, wenn wir statt der einfachen Mole HCl und $NaCl$ die Doppelmole H_2Cl_2 und Na_2Cl_2 setzen:

$$1 \text{ Mol. } Na_2Cl_2 = 1 \text{ Mol. } Na_2O + 1 \text{ Mol. } H_2Cl_2 - 1 \text{ Mol. } H_2O,$$

oder auch:

$$100 \text{ g } NaCl = 53{\cdot}07 \text{ g } Na_2O + 62{\cdot}33 \text{ g } HCl - 15{\cdot}40 \text{ g } H_2O.$$

Man kann sich nun auch in jeder Lösung der Tabellen 2 und 3 das $NaCl$ unter Aufnahme der dazu nötigen Menge Wasser in Na_2O und HCl zerlegt denken und die Zusammensetzung also entweder in Gewichts- oder in Molprozenten H_2O, Na_2O und H_2Cl_2 ausdrücken. Man enthält dann die in Tabelle 4 zusammengestellten Zusammensetzungen.

Tabelle 4.

Zusammensetzungen der Lösungen bei 30°.

in Gewichtsprozenten		in Molprozenten		Fester Stoff
% Na_2O	% HCl	% Na_2O	% H_2Cl_2	
± 42	0	17·36	0	$NaOH.H_2O$
41·94	0·61	17·44	0·21	$NaCl + NaOH.H_2O$
38·44	0·70	15·45	0·24	$NaCl$
30·58	1·50	11·50	0·48	„
26·79	2·72	9·85	0·85	„
19·45	8·49	7·07	2·63	„
15·87	13·39	5·89	4·21	„
14·05	16·50	5·25	5·25	$NaCl$ in reinem Wasser
8·58	17·01	3·07	5·18	$NaCl$
4·96	18·33	1·74	5·78	„
2·40	20·16	0·84	5·99	„
0·06	35·65	0·24	12·01	„

Um die Phasen graphisch darzustellen, nehmen wir ein Koordinatensystem, dessen zwei Achsen entweder einen rechten oder einen Winkel von 60° bilden; in Fig. 1 ist der letzte Fall dargestellt. Wir werden zur graphischen Darstellung einer Phase auf WX die Molprozente H_2Cl_2 und auf WY die Molprozente Na_2O dieser Phase eintragen. Reine Salzsäure wird also durch den Punkt H_2Cl_2 dargestellt, wenn W—H_2Cl_2 gleich hundert und Na_2O durch Punkt Na_2O, wenn W—Na_2O gleich hundert genommen wird; das Dreieck W—Na_2O—H_2Cl_2 ist also ein gleichseitiges.

Um das $NaCl$ darzustellen, bedenke man, dass man es in folgender Weise in den drei Komponenten ausdrücken kann:

$$1 \text{ Mol. } Na_2Cl_2 = 1 \text{ Mol. } Na_2O + 1 \text{ Mol. } H_2Cl_2 - 1 \text{ Mol. } H_2O.$$

Die Lösung enthält dann im ganzen $1 + 1 - 1 = 1$ Mol., so dass sie in Molprozenten 100 % Na_2O und 100 % H_2Cl_2 enthält. Das Natriumchlorid wird also in Fig. 1 durch Punkt Z dargestellt, wenn H_2Cl_2—Z und Na_2O—Z gleich hundert genommen wird. Wenn man die Zusammensetzungen der Phasen in Gewichtsprozenten ausdrückt, dann wird die Darstellung etwas anders. Die Punkte W, H_2Cl_2 und Na_2O behalten natürlich ihre Lage; Punkt Z bekommt jedoch eine andere.

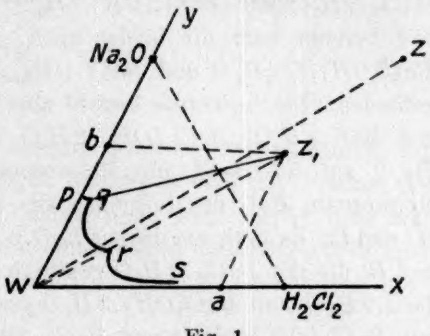


Fig. 1.

Da 100 g $NaCl$ = 53·07 g Na_2O + 62·33 g HCl — 15·40 g H_2O, so enthält $NaCl$ 53·07 % Na_2O und 62·33 % HCl. Nimmt man also $Wa = 62{\cdot}33$ und $Wb = 53{\cdot}07$, dann stellt Z_1 das $NaCl$ dar.

Das $NaOH \cdot H_2O$ muss natürlich durch einen Punkt der Geraden W—Na_2O dargestellt werden, und da es 53·94 % Na_2O enthält, so liegt dieser Punkt ganz in der Nähe des Punktes b; im folgenden nennen wir diesen Punkt auch b.

Stellt man die Lösungen aus Tabelle 4 mit Hilfe ihrer Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten in Fig. 1 dar, dann treten die Kurven pq, qr und rs auf. Es stellt p die mit $NaOH \cdot H_2O$ gesättigte Lösung dar, q die mit $NaOH \cdot H_2O$ und $NaCl$ gesättigte. Die Kurven qr und rs sind die Sättigungskurven des Natriumchlorides, die erste, wenn die Lösungen in bezug auf $NaCl$ einen Überschuss an Na_2O, die zweite, wenn sie einen Überschuss an HCl enthalten; Punkt r stellt die Löslichkeit des $NaCl$ in reinem Wasser dar. Diese beiden Kurven stossen in Punkt r auf WZ_1 zusammen; die eine setzt sich jedoch nicht in die andere fort, sondern sie bilden, da die beiden durch diesen Punkt gelegten Tangenten nicht zusammenfallen, einen Winkel.

4. Das System: Wasser—Baryumoxyd—Salzsäure.

Wir können uns auch dies System aus zwei andern, nämlich: Wasser—Baryumoxyd—Baryumchlorid und Wasser—Salzsäure—Baryumchlorid zusammengesetzt denken.

a. Das System: Wasser—BaO—$BaCl_2$.

Wir haben hiervor im System: Wasser—BaO—Na_2O gesehen, dass bei 30° das BaO drei Hydrate, nämlich: $BaO.2H_2O$, $BaO.4H_2O$ und $BaO.9H_2O$ bildet; im System: Wasser—BaO—$BaCl_2$ tritt jedoch bei 30° nur allein das $BaO.9H_2O$ auf. Weiter hat man als feste Phasen: $BaCl_2.2H_2O$ und $BaCl.(OH).2H_2O$, das schon früher[1]) aufgefunden und bereitet war; die beiden auch schon früher beschriebenen Salze: $BaCl(OH).3^1/_2H_2O$ und $BaCl.(OH).2BaCl_2$ habe ich bei 30° nicht gefunden. Die Isotherme besteht also bei 30° aus den Sättigungskurven von $BaO.9H_2O$, $BaCl.(OH).2H_2O$ und $BaCl_2.2H_2O$. Setzt man in Fig. 2 auf W—$BaCl_2$ die Molprozente $BaCl_2$ und auf W—BaO die Molprozente BaO den Lösungen aus, dann erhält man die Kurven am, ml und lk. Es stellt am die mit $BaO.9H_2O$, ml die mit $BaCl.(OH).2H_2O$ und lk die mit $BaCl_2.2H_2O$ gesättigten Lösungen dar; die zugleich mit $BaO.9H_2O$ und $BaCl(OH).2H_2O$ gesättigte Lösung wird durch m, die mit $BaCl.(OH).2H_2O$ und $BaCl_2.2H_2O$ gesättigte durch l angegeben.

Denkt man sich in Fig. 2 das Salz $BaCl.(OH).2H_2O$ durch einen Punkt Z dargestellt, dann teilt die Gerade WZ den Winkel $BaO.W.BaCl_2$ in zwei gleiche Teile; da diese Gerade nicht die Sättigungskurve ml von $BaCl.(OH).2H_2O$, sondern diejenige von $BaO.9H_2O$, nämlich am durchschneidet, so wird das $BaCl.(OH).2H_2O$ durch Wasser unter Ausscheidung von $BaO.9H_2O$ zersetzt. Es kann dies Salz also nur allein in Berührung mit Lösungen, welche einen Überschuss an $BaCl_2$ enthalten, bestehen.

In Tabelle 5 findet man die Zusammensetzungen der Lösungen und die festen Stoffe, mit denen sie gesättigt sind; auch die Zusammensetzungen der entsprechenden Reste sind angegeben.

Tabelle 5.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten bei 30°.

der Lösungen		der Reste		Fester Stoff
°/₀ BaO	°/₀ $BaCl_2$	°/₀ BaO	°/₀ $BaCl_2$	
0	27·6	—	—	$BaCl_2.2H_2O$
1·78	27·42	0·16	73·12	"
1·79	27·31	7·32	66·61	$BaCl_2.2H_2O + BaCl.(OH).2H_2O$
1·75	27·41	17·74	48·75	"
2·33	24·98	20·41	37·19	$BaCl.(OH).2H_2O$
2·50	24·20	22·36	38·17	"
3·27	21·46	22·46	36·86	"
4·67	19·18	20·95	35·04	"

[1]) Beckmann, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2151 (1881). — André, Compt. rend. **93**, 58; **98**, 572.

der Lösungen % BaO	% $BaCl_2$	der Reste % BaO	% $BaCl_2$	Fester Stoff
4·86	18·97	27·83	22·17	$BaCl.(OH).2H_2O + BaO.9H_2O$
4·29	18·83	23·36	35·53	„
4·64	18·77	32·75	7·84	„
4·65	18·10	19·81	30·78	„
4·62	18·04	31·46	7·60	$BaO.9H_2O$
4·60	17·08	23·67	9·76	„
4·58	12·81	29·98	5·42	„
4·45	10·77	32·54	3·90	„
4·99	0	—	—	„

Wie man sieht, ist die Zusammensetzung der zugleich mit $BaCl.(OH).2H_2O$ und $BaO.9H_2O$ gesättigten Lösung viermal bestimmt; die Übereinstimmung ist jedoch nicht ganz gut, so dass noch die Möglichkeit bleibt, dass da eine ganz kleine Sättigungskurve einer andern Verbindung auftritt.

b. Das System: Wasser—$BaCl_2$—HCl.

Es ist nur ein Teil der Isotherme von 30° bestimmt worden, nämlich die Sättigungskurve des $BaCl_2.2H_2O$ und ein Teil derjenigen des $BaCl_2.H_2O$; die Konzentration der Salzsäure ist nicht so gross genommen, dass auch das anhydrische Salz $BaCl_2$ auftrat. In Tabelle 6 findet man die Zusammensetzungen der Lösungen angegeben.

Tabelle 6.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten bei 30°.

% HCl	$BaCl_2$	Fester Stoff
0	27·6	$BaCl_2.2H_2O$
5·94	12·97	„
11·55	3·85	„
18·11	0·46	„
32·35	0·00	„
37·34	0·00	$BaCl_2.2H_2O + BaCl_2.H_2O$
38·63	0·00	$BaCl_2.H_2O$

Es folgt aus dieser Tabelle, dass die Löslichkeit des $BaCl_2.2H_2O$ bei steigendem Salzsäuregehalt stark herabgedrückt wird.

5. Das System: Wasser—Baryumchlorid—Natriumchlorid.

In einer vorigen Abhandlung[1]) habe ich die in diesem System bei 30° auftretenden Gleichgewichte schon erörtert; die Isotherme besteht aus der Sättigungskurve des $NaCl$ und aus derjenigen des $BaCl_2.2H_2O$.

[1]) F. A. H. Schreinemakers und Frl. W. C. de Baat, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 586 (1909).

Denkt man sich in Fig. 2 auf $W.BaCl_2$ die Molprozente $BaCl_2$ und auf $W—Na_2Cl_2$ die Molprozente Na_2Cl_2 der Lösungen eingetragen, dann erhält man die Kurven gh und hk; die erste stellt die mit $NaCl$, die zweite die mit $BaCl_2.2H_2O$ und ihr Schnittpunkt h die zugleich mit beiden Salzen gesättigte Lösung dar.

6. Das System: Wasser—$BaO—Na_2O—HCl$.

Bevor wir die in diesem quaternären System auftretenden Gleichgewichte in Betracht ziehen, werden wir erst die zwei andern quaternären Systeme:

a. Wasser—$BaO—Na_2O—BaCl_2—NaCl$,

b. Wasser—$BaCl_2—NaCl—HCl$,

in denen wir es zerlegt denken können, erörtern.

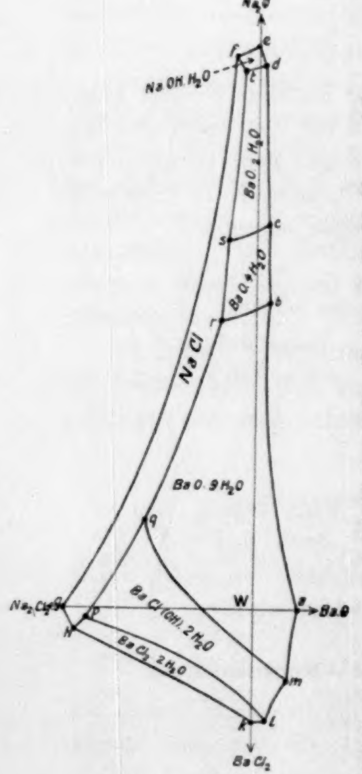


Fig. 2.

a. Das System: Wasser—$BaO—Na_2O—BaCl_2—NaCl$.

Da zwischen diesen fünf Körpern die Reaktion:

$$Na_2Cl_2 + BaO = BaCl_2 + Na_2O$$

möglich ist, so ist das System ein quaternäres. Zur graphischen Darstellung der auftretenden Gleichgewichte nehmen wir drei sich in Punkt W der Fig. 2 senkrecht schneidende Geraden: $Na_2Cl_2—BaO$ und $BaCl_2—Na_2O$; die dritte steht in W senkrecht auf der Ebene. Wir tragen auf diesen Achsen in bekannter Weise die Molprozente H_2O, Na_2O, BaO, Na_2Cl_2 und $BaCl_2$ ein und projizieren die räumliche Darstellung auf die Ebene der Fig. 2; die eintretenden Verhältnisse sind in Fig. 2 ein wenig schematisiert dargestellt.

Es treten bei 30° in diesem System $NaOH.H_2O$, $BaO.2H_2O$, $BaO.4H_2O$, $BaO.9H_2O$, $BaCl(OH).2H_2O$, $BaCl_2.2H_2O$ und $NaCl$ als feste Phasen auf; da die mit einem festen Stoff gesättigten Lösungen bei Druck und Temperatur konstant durch eine Sättigungsfläche dargestellt werden, so müssen deren sieben auftreten; ihre Projektionen sind in der Figur durch die entsprechenden festen Stoffe angegeben.

Die Schnittkurven der Sättigungsflächen stellen die mit zwei festen Stoffen gesättigten Lösungen, also die Sättigungskurven dar; die Punkte, in denen drei Sättigungsflächen oder drei Sättigungsknrven zusammenstossen, geben die zugleich mit drei festen Stoffen gesättigten Lösungen, also die Lösungspunkte, an.

Im ganzen treten also die folgenden Gleichgewichte auf. Lösungen gesättigt mit:

$NaOH.H_2O$	dargestellt durch die Sättigungsfläche	*edtf*,
$BaO.2H_2O$	„ „ „ „	*dcst*,
$BaO.4H_2O$	„ „ „ „	*cbrs*,
$BaO.9H_2O$	„ „ „ „	*bamqr*,
$BaCl(OH).2H_2O$	„ „ „ „	*mlpq*,
$BaCl_2.2H_2O$	„ „ „ „	*lkhp*,
$NaCl$	„ „ „ „	*hgftsrqph*,

Lösungen gesättigt mit:

$NaOH.H_2O + BaO.2H_2O$	dargestellt durch die Sättigungskurve	*dt*,
$BaO.2H_2O + BaO.4H_2O$	„ „ „ „	*cs*,
$BaO.4H_2O + BaO.9H_2O$	„ „ „ „	*br*,
$BaO.9H_2O + BaCl(OH).2H_2O$	„ „ „ „	*mq*,
$BaCl.(OH).2H_2O + BaCl_2.2H_2O$	„ „ „ „	*lp*,
$NaCl + BaCl_2.2H_2O$	„ „ „ „	*hp*,
$NaCl + BaCl(OH).2H_2O$	„ „ „ „	*pq*,
$NaCl + BaO.9H_2O$	„ „ „ „	*qr*,
$NaCl + BaO.4H_2O$	„ „ „ „	*rs*,
$NaCl + BaO.2H_2O$	„ „ „ „	*st*,
$NaCl + NaOH.H_2O$	„ „ „ „	*ft*.

Lösungen gesättigt mit:

$NaCl + NaOH.H_2O + BaO.2H_2O$	dargestellt durch den Sättigungspunkt	*t*,
$NaCl + BaO.2H_2O + BaO.4H_2O$	„ „ „ „	*s*,
$NaCl + BaO.4H_2O + BaO.9H_2O$	„ „ „ „	*r*,
$NaCl + BaO.9H_2O + BaCl(OH).2H_2O$	„ „ „ „	*q*,
$NaCl + BaCl.(OH).2H_2O + BaCl_2.2H_2O$	„ „ „ „	*p*.

Es folgt hieraus, dass $NaOH.H_2O$ nur neben $NaCl$ und $BaO.2H_2O$, $BaO.2H_2O$ neben $BaO.4H_2O$, $NaCl$ und $NaOH.H_2O$, $BaO.4H_2O$ neben $BaO.2H_2O$, $NaCl$ und $BaO.9H_2O$, $BaO.9H_2O$ neben $BaCl(OH).2H_2O$, $NaCl$ und $BaO.4H_2O$, $BaCl(OH).2H_2O$ neben $BaCl_2.2H_2O$, $NaCl$ und $BaO.9H_2O$, $BaCl_2.2H_2O$ neben $NaCl$ und $BaCl(OH).2H_2O$ und schliesslich $NaCl$ neben allen andern bestehen kann. Es kann also das $NaCl$ wohl neben den Hydraten des Baryumoxydes, das $BaCl_2.2H_2O$ jedoch nicht neben dem $NaOH.H_2O$ bestehen.

Die verschiedenen Sättigungskurven sind mit Hilfe der in Tabelle 7 zusammengestellten Bestimmungen leicht in die graphische Darstellung einzutragen.

Tabelle 7.

Zusammensetzungen der Lösungen in Molprozenten bei 30°.

% Na_2O	% BaO	% Na_2Cl_2	% $BaCl_2$	
0	0·283	0	3·223	Punkt *l*
0	0·256	1·847	1·850	Kurve *lp*
0	0·242	3·374	0·934	
0	0·276	5·001	0·265	Punkt *p*
0	0·686	0	2·047	Punkt *m*
0	0·691	0·598	1·491	Kurve *mq*
0	0·738	1·673	0·671	
1·102	0·364	3·194	0	
1·741	0·236	3·483	0	
2·439	0·186	3·548	0	
2·735	0·170	3·501	0	Punkt *q*
9·166	0·274	0	0	Punkt *b*
8·693	0·315	0·454	0	Kurve *br*
8·471	0·330	0·896	0	Punkt *r*
10·869	0·202	0	0	Punkt *c*
10·224	0·255	0·551	0	„ *s*
16·715	0·100	0	0	Punkt *d*
16·939	0·020	0·226	0	„ *t*
17·225	0	0·214	0	Punkt *f*
16·939	0·020	0·226	0	„ *t*
16·939	0·020	0·226	0	Punkt *t*
12·608	0·105	0·318	0	Kurve *st*
10·224	0·255	0·551	0	Punkt *s*
10·224	0·255	0·551	0	Punkt *s*
9·286	0·277	0·731	0	Kurve *rs*
8·471	0·330	0·896	0	Punkt *r*
8·471	0·330	0·896	0	Punkt *r*
6·752	0·139	1·566	0	Kurve *rq*
4·651	0·108	2·483	0	
2·735	0·170	3·501	0	Punkt *q*
2·735	0·170	3·501	0	Punkt *q*
2·341	0·168	3·751	0	
1·701	0·171	4·137	0	Kurve *pq*
1·082	0·193	4·496	0	
0	0·276	5·001	0·265	Punkt *p*
0	0·276	5·001	0·265	Punkt *p*
0	0	4·81	0·43	„ *h*

Um entscheiden zu können, mit welchen festen Stoffen die Lösungen gesättigt waren, habe ich auch die Zusammensetzungen der entsprechenden Reste bestimmt und mit Hilfe dieser auf bekannte Weise die festen Stoffe aufgefunden.

b. Das System: Wasser—$NaCl$—$BaCl_2$—HCl.

Es können bei 30° $NaCl$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 . H_2O$ und $BaCl_2$ als feste Stoffe auftreten; ich habe jedoch, da die Konzentration der Salzsäure nicht genügend gross war, das anhydrische $BaCl_2$ nicht gefunden.

Tabelle 8.

Zusammensetzungen der Lösungen in Gewichtsprozenten bei 30°.

% HCl	% $NaCl$	% $BaCl_2$	Fester Stoff
0	23·85	3·8	$NaCl + BaCl_2 . 2H_2O$
4·84	18·07	2·27	„
12·02	9·55	0·82	„
17·20	4·65	0·29	„
23·16	1·54	0·00	„
28·66	0·47	0·00	„
36·51	0·12	0·00	$NaCl + BaCl_2 . H_2O$

Auch die entsprechenden Reste sind analysiert.

c. Allgemeines über Systeme, aufgebaut aus zwei Basen, einer Säure und Wasser.

Bevor wir die in den vorigen Systemen erörterten Gleichgewichte darstellen, werden wir erst ganz allgemein die eintretenden Gleichgewichte in Betracht ziehen. Wir wählen dazu einen ganz einfachen Fall; die beiden basischen Oxyde nennen wir AO und BO, die Säure H_2R, so dass die Salze AR und BR nach den Gleichungen:

$$AO + H_2R = H_2O + AR \text{ und } BO + H_2R = H_2O + BR$$

entstehen. Wir setzen weiter der Einfachheit halber voraus, dass AO und BO keine Hydrate bilden, und dass die Säure H_2R flüssig sei, so dass nur die beiden basischen Oxyde AO und BO und die beiden Salze AR und BR als feste Phasen auftreten können.

Um die eintretenden Verhältnisse darzustellen, nehmen wir ein regelmässiges Tetraeder, dessen Eckpunkte die Komponenten: H_2O, AO, BO und H_2R darstellen; das Salz AR wird durch einen Punkt der Ebene $H_2O—AO—H_2R$ und BR durch einen der Ebene $H_2O—BO—H_2R$ dargestellt. Drückt man die Zusammensetzungen der Phasen in Molprozenten aus, dann bilden die Punkte H_2O, AO, H_2R und AR die

Eckpunkte eines Parallelogrammes, dasselbe gilt für die Punkte: H_2O, BO, H_2R und BR.

Man kann nun das Tetraeder auf verschiedene Weise projizieren[1]); in Fig. 3 ist die orthogonale Projektion auf einer der Kanten H_2O—H_2R und AO—BO parallelen Ebene, in Fig. 4 die orthogonale Projektion auf der Seitenebene AO—BO—H_2R dargestellt. In Fig. 3 bilden H_2O, AO, BO und H_2R die Eckpunkte eines Quadrates, ebenso AO, BO, BR und AR.

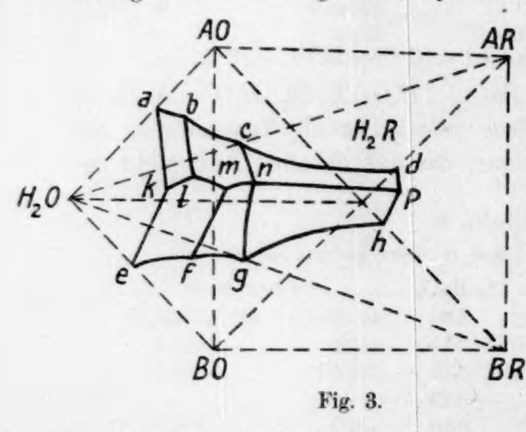


Fig. 3.

Die in dem ternären System H_2O, AO und H_2R auftretenden Gleichgewichte sind in den beiden Figuren durch die Kurven *ab*, *bc* und *cd* dargestellt. Es stellt *a* die Löslichkeit von AO, *c* diejenige von AR in reinem Wasser und *d* diejenige des Salzes AR in der reinen Säure H_2R dar. Kurve *ab* ist die Sättigungskurve von AO, *bc* und *cd* sind diejenigen von AR; *bc* stellt die Lösungen dar, welche einen Überschuss an AO, *cd* diejenigen, welche einen Überschuss an H_2R enthalten; Punkt *b* gibt die zugleich mit AO und AR gesättigte Lösung an. Die im ternären System: H_2O—BO—H_2R auftretenden Gleichgewichte sind durch die Sättigungskurven *ef*, *fg* und *gh* dargestellt; *ef* ist die Sättigungskurve von BO, *fg* und *gh* sind diejenigen von BR; die Lösungen von *fg* enthalten einen Überschuss an BO, diejenigen von *gh* einen Überschuss an H_2R. In dem ternären System: H_2O—AO—BO treten nur die beiden Oxyde AO und BO als feste Phasen auf; die Sättigungskurve von AO ist durch *ak* und diejenige von BO durch *ek* dargestellt; es gibt *k* also die zugleich mit AO und BO gesättigte Lösung an.

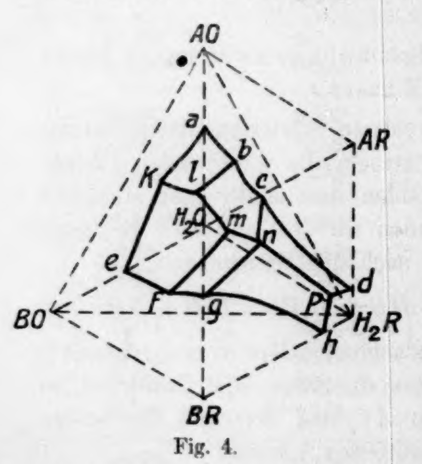


Fig. 4.

Die im System: H_2O—AR—BR auftretenden Gleichgewichte

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 562 (1909).

werden durch Punkte innerhalb des Dreiecks H_2O—AR—BR dargestellt; da nur die beiden Salze AR und BR als feste Phasen auftreten, so besteht die Isotherme auch aus nur zwei Kurven; *cn* ist die Sättigungskurve von AR, *gn* diejenige von BR: Lösung *n* ist zugleich mit den beiden Salzen AR und BR gesättigt.

Zum Schluss hat man auch noch die durch die Kurven *dp* und *hp* dargestellten Sättigungskurven in dem ternären System: H_2R—AR—BR; *dp* stellt die mit AR, *hp* die mit BR gesättigten Lösungen dar; ihr Schnittpunkt *p* ist die zugleich mit AR und BR gesättigte Lösung.

Die quaternären Gleichgewichte werden durch sechs Sättigungsflächen dargestellt; die Lösungen gesättigt mit:

AO	**sind**	**dargestellt**	**durch**	**die**	**Fläche**	***ablk*,**
BO	„	„	„	„	„	***efmlk*,**
AR	„	„	„	„	„	***blmnc* und *cnpd*,**
BR	„	„	„	„	„	***fmng* „ *gnph*.**

Jedes der zwei Salze hat also zwei Sättigungsflächen, welche sich in den Kurven *cn* und *ng* durchschneiden; die Lösungen der einen Fläche enthalten einen Überschuss an Base, diejenigen der andern an Säure. Es teilt nämlich die Ebene H_2O—AR—BR die räumliche Darstellung in zwei Teile; in dem einen an der Seite des Punktes H_2R gelegenen Teil haben die Lösungen einen Überschuss an Säure; in dem andern an der Seite der Gerade AO—BO gelegenen Teil haben sie einen Überschuss an Base. Nur allein die in der Ebene $H_2O-AR-BR$ gelegenen Teile, also die Sättigungskurven *cn* und *ng*, stellen neutrale Lösungen dar.

Die Schnittkurven der Sättigungsflächen stellen die zugleich mit zwei festen Stoffen gesättigten Lösungen dar; die Punkte, in denen drei Sättigungsflächen zusammenstossen, geben die mit drei festen Stoffen gesättigten Lösungen an.

Es folgt aus den beiden Figg. 3 und 4, dass die Lösungen gesättigt mit:

$AO+BO$	**durch die Kurve**	***kl*,**
$BO+AR$	„ „ „	***lm*,**
$AR+BR$	„ „ „	***mn* und *np*,**
$AO+AR$	„ „ „	***bl*,**
$BO+BR$	„ „ „	***mf*,**
$AO+BO+AR$	„ Punkt	***l*,**
$BO+AR+BR$	„ „	***m*.**

dargestellt werden.

Wir gehen nun von den beiden basischen Oxyden AO und BO und von der mit diesen beiden gesättigten Lösung *k* aus und fügen die Säure H_2R hinzu. Die Lösung ändert nun ihre Zusammensetzung

und durchläuft die Kurve kl, wobei sich von den beiden Oxyden etwas lösen oder absetzen kann; es bleiben jedoch die beiden Oxyde AO und BO als Bodenkörper.

Wenn die Lösung die durch l dargestellte Zusammensetzung hat, dann folgt bei weiterm Säurezusatz Ausscheidung eines Salzes; es kann sich nun entweder AR oder BR ausscheiden; wir haben in unsern Figg. 3 und 4 vorausgesetzt, dass dies mit AR der Fall ist.

Es bestehen also, wenn die Lösung die durch l angegebene Zusammensetzung hat, AO, BO und AR nebeneinander, und bei Säurezusatz wandelt das AO sich in AR und Wasser um, so dass, wenn alles AO verschwunden ist, nur BO und AR als Bodenkörper auftreten. Es hat sich also durch Säurezusatz das System: $AO + BO +$ Lösung in $BO + AR +$ Lösung umgewandelt.

Setzt man nun noch mehr Säure hinzu, dann durchläuft die Lösung Kurve lm; es bleiben dann anfangs noch BO und AR als Bodenkörper und erst, wenn die Lösung durch m dargestellt wird, tritt die Umwandlung von BO in BR ein, so dass dann BO, AR und BR nebeneinander bestehen können. Wenn man so viel H_2R hinzugefügt hat, dass alles BO in BR umgewandelt ist, dann hat man nur allein die beiden Salze AR und BR als feste Phasen.

Fügt man nun noch mehr Säure hinzu, dann bleiben die Salze bestehen, und die Lösung durchläuft die Kurve mn; solange sie durch Punkte dieser Kurve dargestellt wird, enthält sie einen Überschuss an den basischen Oxyden; in n wird sie neutral. Setzt man nun noch mehr Säure hinzu, so dass die Lösungen einen Überschuss an Säure enthalten, dann durchläuft die Lösung die Kurve np von n aus nach p, ohne jedoch den Endpunkt p erreichen zu können. Es stellt sich also heraus, dass nacheinander erst zwei basische Oxyde, danach ein basisches Oxyd neben einem Salz und schliesslich zwei Salze neben Lösung auftreten.

Wir haben in unsern vorigen Darlegungen vorausgesetzt, dass die Säure H_2R nur in flüssigem Zustande auftritt; wird diese Voraussetzung aufgehoben, und nimmt man an, dass die Säure auch fest sein kann, dann muss man in den beiden Figg. 3 und 4 noch eine der festen Säure entsprechende Sättigungsebene anbringen; die dann eintretenden Verhältnisse sind leicht aufzufinden.

Auch haben wir vorausgesetzt, dass die beiden Salze AR und BR in Wasser ohne Zersetzung löslich sind; dies trifft im allgemeinen natürlich auch nicht zu, denn es gibt Salze, welche nur im Gleichgewicht mit Lösungen, welche entweder einen Überschuss an Säure

oder an Base enthalten, bestehen. Die entsprechenden Änderungen sind für diesen Fall in den Figuren leicht anzubringen.

Wir haben in den vorigen Darlegungen nur die im quaternären System: Wasser—AO—BO—H_2R eintretenden Gleichgewichte erörtert, unter Voraussetzung, dass AO und BO basische Oxyde sind und H_2R eine Säure ist; ähnliche Verhältnisse treten in dem System: Wasser—H_2R—H_2S—AO auf, wenn H_2R und H_2S zwei Säuren und AO ein basisches Oxyd angeben.

d. Das quaternäre System: Wasser—Na_2O—BaO—HCl.

Nach der vorangegangenen kurzen Skizze für den Fall, dass nur allein die zwei basischen Oxyde und ihre entsprechenden Salze als feste Stoffe auftreten, wenden wir uns jetzt zu dem aus Wasser, Na_2O, BaO und HCl aufgebauten System. Die eintretenden Verhältnisse sind wesentlich den vorher skizzierten ähnlich, sie werden nur durch das Auftreten mehrerer Hydrate und Salze kompliziert; es treten nämlich als feste Stoffe auf:
$NaOH.H_2O$, $BaO.2H_2O$, $BaO.4H_2O$, $BaO.9H_2O$, $BaCl(OH).2H_2O$, $NaCl$, $BaCl_2.2H_2O$, $BaCl_2.H_2O$ und $BaCl_2$

Wir wählen jetzt zur Darstellung der Gleichgewichte H_2O, Na_2O, BaO und H_2Cl_2 als Komponenten und projizieren die räumliche Darstellung wie in Fig. 4 auf die Ebene Na_2O—BaO—H_2Cl_2; wir erhalten dann etwas wie in Fig. 5, welche, um die Übersicht zu erleichtern, ein wenig schematisiert ist.

Fig. 5.

Um die Sättigungskurven usw. zu zeichnen, müssen wir die Zusammensetzungen der Lösungen in Molprozenten H_2O, Na_2O, BaO und H_2Cl_2 kennen; man kann diese leicht aus den vorigen Tabellen berechnen; in Tabelle 9 findet man diese Zusammensetzungen angegeben.

Tabelle 9.

Zusammensetzungen der Lösungen in Molprozenten bei 30°.

% Na_2O	% BaO	% H_2Cl_2	% H_2O	
0	3·506	3·223	93·271	Punkt *l*
1·847	2·106	3·697	92·350	Kurve *lp*
3·374	1·176	4·308	91·142	
5·001	0·541	5·266	89·192	Punkt *p*
0	2·733	2·047	95·220	Punkt *m*
0·598	2·182	2·089	95·131	
1·673	1·409	2·344	94·574	
4·296	0·364	3·194	92·146	Kurve *mq*
5·224	0·236	3·483	91·057	
5·987	0·186	3·548	90·279	
6·236	0·170	3·501	90·093	Punkt *q*
9·166	0·274	0	90·560	Punkt *b*
9·147	0·315	0·454	90·084	Kurve *br*
9·367	0·330	0·896	89·407	Punkt *r*
10·869	0·202	0	88·929	Punkt *c*
10·775	0·255	0·551	88·419	„ *s*
16·715	0·100	0	83·185	Punkt *d*
17·165	0·020	0·226	82·589	„ *t*
17·165	0·020	0·226	82·589	Punkt *t*
12·926	0·105	0·318	86·651	Kurve *ts*
10·775	0·255	0·551	88·419	Punkt *s*
10·775	0·255	0·551	88·419	Punkt *s*
10·017	0·277	0·731	88·975	Kurve *rs*
9·367	0·330	0·896	89·407	Punkt *r*
9·367	0·330	0·896	89·407	Punkt *r*
8·318	0·139	1·566	89·977	Kurve *rq*
7·134	0·108	2·483	90·275	
6·236	0·170	3·501	90·093	Punkt *q*
6·236	0·170	3·501	90·093	Punkt *q*
6·092	0·168	3·751	89·989	
5·838	0·171	4·137	89·854	Kurve *pq*
5·578	0·193	4·496	89·733	
5·001	0·541	5·266	89·192	Punkt *p*
5·001	0·541	5·266	89·192	Punkt *p*
4·81	0·43	5·24	89·52	„ *h*
5·25	0	5·25	89·50	Punkt *g*
3·07	0	5·18	91·75	
1·74	0	5·78	92·48	Kurve *gn*
0·84	0	5·99	93·17	
0·24	0	12·01	87·75	

% Na_2O	% BaO	% H_2Cl_2	% H_2O	
0	3·19	3·19	93·62	Punkt *k*
0	1·338	3·104	95·558	Kurve *ku*
0	0·380	3·631	95·989	Kurve *ku*
0	0·065	5·253	94·682	Kurve *ku*
0	0·000	10·568	89·432	Kurve *ku*
0	0·000	12·836	87·164	Punkt *u*
0	0·000	13·517	86·483	auf Kurve *uv*
4·81	0·43	5·24	89·52	Punkt *h*
3·523	0·249	5·286	90·942	Kurve *hx*
1·791	0·087	5·493	92·629	Kurve *hx*
0·863	0·031	6·023	93·083	Kurve *hx*
0·289	0·000	6·979	92·732	Kurve *hx*
0·092	0·000	9·167	90·743	Kurve *hx*
0·024	0·000	12·481	87·495	auf Kurve *xy*
17·36	0	0	82·64	Punkt *e*
17·44	0	0·21	82·35	Kurve *fg*
15·45	0	0·24	84·31	Kurve *fg*
11·50	0	0·48	88·02	Kurve *fg*
9·85	0	0·85	89·30	Kurve *fg*
7·07	0	2·63	90·30	Kurve *fg*
5·89	0	4·21	89·90	Kurve *fg*
5·25	0	5·25	89·50	Punkt *g*

Die bei 30° auftretenden und in Fig. 5 dargestellten Gleichgewichte sind die folgenden.

Lösungen gesättigt mit:

$NaOH.H_2O$	dargestellt durch die Fläche	*edtf*,
$BaO.2H_2O$	„ „ „ „	*dtsc*,
$BaO.4H_2O$	„ „ „ „	*csrb*,
$BaO.9H_2O$	„ „ „ „	*brqma*,
$BaCl.(OH).2H_2O$	„ „ „ „	*mlpq*,
$BaCl_2.2H_2O$	„ „ „ „	*lkhp*,
$BaCl_2.2H_2O$	„ „ „ „	*hkux*,
$BaCl_2.H_2O$	„ „ „ „	*uxyv*,
$BaCl_2$	„ „ „ „	*vyzw*,
$NaCl$	„ „ „ „	*ftsrqphg*,
$NaCl$	„ „ „ „	*ghzn*.

Die mit $BaCl_2.2H_2O$ gesättigten Lösungen sind durch zwei Flächen, nämlich *lkhp* und *hkux* dargestellt; die Lösungen der ersten Fläche enthalten einen Überschuss an Base, diejenigen der zweiten einen Säureüberschuss. Dasselbe gilt für die mit $NaCl$ gesättigten Lösungen; die durch die Fläche *ftsrqphg* dargestellten enthalten einen Baseüberschuss, die durch *ghzn* dargestellten einen Säureüberschuss.

Weiter hat man noch mit zwei festen Stoffen gesättigte Lösungen, nämlich mit:

$NaOH.H_2O + BaO.2H_2O$	dargestellt	durch	die	Kurve	*dt*,
$BaO.2H_2O + BaO.4H_2O$	„	„	„	„	*cs*,
$BaO.4H_2O + BaO.9H_2O$	„	„	„	„	*br*,
$BaO.9H_2O + BaCl(OH).2H_2O$	„	„	„	„	*mq*,
$BaCl(OH).2H_2O + BaCl_2.2H_2O$	„	„	„	„	*lp*,
$NaOH.H_2O + NaCl$	„	„	„	„	*ft*,
$BaO.2H_2O + NaCl$	„	„	„	„	*ts*,
$BaO.4H_2O + NaCl$	„	„	„	„	*sr*,
$BaO.9H_2O + NaCl$	„	„	„	„	*rq*,
$BaCl(OH).2H_2O + NaCl$	„	„	„	„	*pq*,
$BaCl_2.2H_2O + NaCl$	„	„	„	„	*ph*,
$BaCl_2.2H_2O + NaCl$	„	„	„	„	*hx*,
$BaCl_2.H_2O + NaCl$	„	„	„	„	*xy*,
$BaCl_2 + NaCl$	„	„	„	„	*yz*.

Die mit $BaCl_2.2H_2O$ und $NaCl$ zugleich gesättigten Lösungen werden wieder durch zwei Kurven dargestellt; *ph* stellt die einen Überschuss an Base, *hx* die einen Überschuss an Säure enthaltenden Lösungen dar. Punkt *h*, in dem die zwei Kurven zusammenstossen, stellt die wässerige, mit $BaCl_2.2H_2O$ und $NaCl$ gesättigte Lösung dar.

Auch hat man noch mit drei festen Stoffen gesättigte Lösungen, nämlich mit:

$NaOH.H_2O + BaO.2H_2O + NaCl$	dargestellt	durch	Punkt	*t*,
$BaO.2H_2O + BaO.4H_2O + NaCl$	„	„	„	*s*,
$BaO.4H_2O + BaO.9H_2O + NaCl$	„	„	„	*r*,
$BaO.9H_2O + BaCl(OH).2H_2O + NaCl$	„	„	„	*q*,
$BaCl(OH).2H_2O + BaCl_2.2H_2O + NaCl$	„	„	„	*p*,
$BaCl_2.2H_2O + BaCl_2.H_2O + NaCl$	„	„	„	*x*,
$BaCl_2.H_2O + BaCl_2 + NaCl$	„	„	„	*y*.

Von den vielen aus den Darstellungen abzuleitenden Folgerungen werde ich nur einige erörtern.

Wir nehmen $NaOH.H_2O$, $BaO.2H_2O$ und die mit diesen Stoffen gesättigte Lösung, welche in Fig. 5 durch *d* dargestellt ist. Wir fragen uns nun, was geschehen wird, wenn man diesem Komplex allmählich Salzsäure hinzuführt. Die Lösung durchläuft dann erst die Kurve *dt*, bis die Lösung die durch *t* dargestellte Zusammensetzung hat; sie enthält dann in Molprozenten: 17·165% Na_2O, 0·020% BaO und 0·226% H_2Cl_2. Bei genügender Salzsäurezufuhr tritt die Umwandlung:

$$NaOH.H_2O + BaO.2H_2O + \text{Lösung}\ t + HCl \rightarrow BaO.2H_2O + NaCl + \text{Lösung}\ t$$

ein. Es verschwindet also das $NaOH.H_2O$, jedoch nicht das $BaO.2H_2O$.

Es bestehen nun $BaO.2H_2O$, $NaCl$ und Lösung t nebeneinander; führt man Salzsäure hinzu, dann verschiebt die Lösung ihre Zusammensetzung von t aus nach s. Lösung s enthält in Molprozenten: 10·775% Na_2O, 0·255% BaO und 0·551% H_2Cl_2, so dass bei steigendem HCl-Gehalt der Lösung diese weniger Na_2O und mehr BaO enthält. Es tritt nun die Umwandlung:

$$BaO.2H_2O + NaCl + \text{Lösung}\, s + HCl \rightarrow BaO.4H_2O + NaCl + \\ + \text{Lösung}\, s$$

ein; also noch keine Salzbildung mit dem Baryumoxyd, sondern erst noch eine Hydratation von $BaO.2H_2O$ in $BaO.4H_2O$.

Das System: $BaO.4H_2O + NaCl +$ Lösung bleibt nun bei weiterm HCl-Zusatz bestehen, bis die Lösung durch r dargestellt wird. Sie enthält dann in Molprozenten: 9·367% Na_2O, 0·330% BaO und 0·896% H_2Cl_2; der Na_2O-Gehalt hat also ab-, der BaO-Gehalt jedoch wieder zugenommen.

Es tritt nun die Umwandlung:

$$BaO.4H_2O + NaCl + \text{Lösung}\, r + HCl \rightarrow BaO.9H_2O + NaCl + \\ + \text{Lösung}\, r$$

ein, also noch keine Salzbildung, sondern die Hydratation von $BaO.4H_2O$ in $BaO.9H_2O$.

Fügt man noch mehr Salzsäure hinzu, dann bleibt das System: $BaO.9H_2O + NaCl +$ Lösung bestehen, bis die Lösung die durch q angegebene Zusammensetzung erhält; sie enthält dann in Molprozenten: 6·236% Na_2O, 0·170% BaO und 3·501% H_2Cl_2; hat jetzt nicht allein der Na_2O-Gehalt, sondern auch der BaO-Gehalt der Lösung abgenommen.

Es tritt nun die Umwandlung:

$$BaO.9H_2O + NaCl + \text{Lösung}\, q + HCl \rightarrow BaCl(OH).2H_2O + \\ + NaCl + \text{Lösung}\, q$$

ein; also eine Umwandlung des $BaO.9H_2O$ in das basische Salz $BaCl.(OH).2H_2O$.

Das System: $BaCl(OH).2H_2O + NaCl +$ Lösung besteht nun weiter, bis die Lösung durch p dargestellt wird; sie enthält dann in Molprozenten: 5·001% Na_2O, 0·541% BaO und 5·266% H_2Cl_2; der Na_2O-Gehalt hat also wieder ab-, der BaO-Gehalt jedoch zugenommen

Es tritt nun die Umwandlung:

$$BaCl(OH).2H_2O + NaCl + \text{Lösung}\, p + HCl \rightarrow BaCl_2.2H_2O + \\ + NaCl + \text{Lösung}\, p$$

ein; das basische Salz $BaCl(OH).2H_2O$ verschwindet und wird durch das neutrale Salz $BaCl_2.2H_2O$ ersetzt.

In dem nun auftretenden System: $BaCl_2.2H_2O + NaCl +$ Lösung enthält die Lösung anfangs noch einen Baseüberschuss; bei Salzsäurezusatz wandelt sie sich in die durch h dargestellte neutrale Lösung um; diese enthält in Molprozenten: 4·81% Na_2O, 0·43% BaO und 5·24% H_2Cl_2; fügt man noch mehr Salzsäure hinzu, so dass die Lösung einen Salzsäureüberschuss bekommt, dann durchläuft sie die Kurve hx, wobei sowohl der Na_2O- wie der BaO-Gehalt fortwährend abnimmt. Wenn die Lösung durch x dargestellt wird, dann tritt die Umwandlung:

$$BaCl_2.2H_2O + NaCl + \text{Lösung}\,x + HCl \rightarrow BaCl_2.H_2O + NaCl + \\ + \text{Lösung}\,x$$

ein, also eine Dehydratation von $BaCl_2.2H_2O$ in $BaCl_2.H_2O$, welche, wenn die Lösung durch y dargestellt wird, durch die Umwandlung von $BaCl_2.H_2O$ in $BaCl_2$ gefolgt wird, so dass das System: $BaCl_2 + NaCl +$ $+$ Lösung auftritt.

Wir haben vorher die in den Punkten t, s, r, q und p eintretenden Umwandlungen angedeutet; ich habe nämlich nur angegeben, welche Systeme bei Salzsäurezusatz verschwinden, und welche neue dafür auftreten. In welcher Weise diese Umwandlungen stattfinden, das werden wir jetzt untersuchen. Es kann dies mit Hilfe der schon früher erörterten graphischen Methode[1]) geschehen; wir werden jedoch jetzt anders verfahren.

Es findet in t die Umwandlung:

$$NaOH.H_2O + BaO.2H_2O + \text{Lösung}\,t + HCl \rightarrow BaO.2H_2O + \\ + NaCl + \text{Lösung}\,t$$

statt; es nehmen also: $NaOH.H_2O$, $BaO.2H_2O$, $NaCl$, Lösung t und HCl an der Reaktion teil. Wir nehmen an, dass sich n-Mol. $NaOH.H_2O$, m-Mol. $BaO.2H_2O$, p-Mol. Na_2Cl_2, q-Mol. H_2Cl_2 und eine im ganzen 100 Mol. enthaltende Menge der Lösung t an der Reaktion beteiligen. Es folgt hieraus:

$$n\,NaOH.H_2O + m\,BaO.2H_2O + p\,Na_2Cl_2 + q\,H_2Cl_2 + L_t = 0.$$
$$L_t = 17{\cdot}165\,Na_2O + 0{\cdot}020\,BaO + 0{\cdot}226\,H_2Cl_2 + 82{\cdot}589\,H_2O.$$

Drückt man nun aus, dass die Mengen Na_2O, BaO, H_2Cl_2 und H_2O bei der Reaktion dieselben bleiben, dann findet man die Gleichungen:

$$\tfrac{1}{2}n + p + 17{\cdot}165 = 0, \quad m + 0{\cdot}020 = 0, \quad p + q + 0{\cdot}266 = 0,$$
$$\tfrac{3}{2}n + 2m - p + 82{\cdot}589 = 0.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 699 (1909).

Löst man hieraus n, m, p und q, so findet man:

$$49{\cdot}857\, NaOH.H_2O + 0{\cdot}020\, BaO.2H_2O + 7{\cdot}989\, H_2Cl_2 \rightarrow 7{\cdot}763\, Na_2Cl_2 + L_t.$$

Hat die Lösung also die durch t angegebene Zusammensetzung, dann verschwinden bei Zusatz von 7·989 Mol. H_2Cl_2, 49·857 Mol. $NaOH.H_2O$ und 0·020 Mol. $BaO.2H_2O$, und es bilden sich 7·763 Mol. Na_2Cl_2 und eine 100 Mol. enthaltende Menge der Lösung t. Wenn die Lösung die Zusammensetzung s hat, dann findet man die Reaktion:

$$49{\cdot}087\, BaO.2H_2O + L_s + 10{\cdot}224\, H_2Cl_2 \rightarrow 10{\cdot}775\, Na_2Cl_2 + \\ + 49{\cdot}342\, BaO.4H_2O,$$

so dass in s bei Salzsäurezusatz Lösung verschwindet, während sie in t sich bildet.

Für die Reaktion in r findet man:

$$19{\cdot}161\, BaO.4H_2O + L_r + 8{\cdot}471\, H_2Cl_2 \rightarrow 9{\cdot}367\, Na_2Cl_2 + \\ + 19{\cdot}491\, BaO.9H_2O,$$

für diejenigen in q:

$$13{\cdot}713\, BaO.9H_2O + 6{\cdot}236\, Na_2Cl_2 + \\ + 4{\cdot}036\, H_2Cl_2 \rightarrow 13{\cdot}543\, BaCl(OH).2H_2O + L_q$$

und für die in p:

$$83{\cdot}65\, BaCl(OH).2H_2O + 5{\cdot}001\, Na_2Cl_2 + \\ + 41{\cdot}549\, H_2Cl_2 \rightarrow 83{\cdot}109\, BaCl_2.2H_2O + L_p.$$

Aus diesen Gleichungen geht hervor, dass bei den Reaktionen in den Punkten t, q und p Lösung gebildet wird, dass sie in den Punkten s und r jedoch verschwindet; weiter folgt, dass bei den Reaktionen in den Punkten t, s und r sich $NaCl$ bildet, während es in den Punkten q und p verschwindet. Es folgt aus diesen Reaktionen jedoch noch mehr; wir haben vorher schon gesagt, dass bei Salzsäurezusatz das System $BaO.9H_2O + NaCl + L$ sich in q in $BaCl(OH).2H_2O + NaCl + L$ umwandelt. Es kann jedoch auch eine andere Umwandlung eintreten; aus der Reaktion in q geht hervor, dass bei Salzsäurezusatz $BaO.9H_2O$ und $NaCl$ allmählich verschwindon; wenn nun das $BaO.9H_2O$ am ersten verschwunden ist, dann bildet sich: $NaCl + BaCl(OH).2H_2O$ + Lösung, wenn jedoch das $NaCl$ zuerst verschwindet, dann tritt: $BaO.9H_2O + BaCl(OH).2H_2O$ + Lösung auf; wenn zufälligerweise $BaO.9H_2O$ und $NaCl$ zugleich verschwinden, dann erhält man: $BaCl(OH).2H_2O +$ + Lösung. Es hängt also von dem Mengenverhältnis von $BaO.9H_2O$ und $NaCl$ ab, welches der drei Systeme bei Salzsäurezusatz auftritt.

Leiden, Anorg. Chem. Lab., Juni 1909.

Über die Kristallisation aus wässerigen Lösungen.

Dritte Mitteilung[1]).

Von

Robert Marc und Walther Wenk.

(Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Jena.)

(Eingegangen am 1. 7. 09.)

Die vorstehende Mitteilung ist zum grössten Teil gleichzeitig mit der vorangegangenen II. ausgeführt worden und knüpft daher nur teilweise an die dort gemachten Erfahrungen an.

In der zweiten Mitteilung hatte der eine von uns gezeigt, dass zwei verschiedene Lösungen Kali- und Ammoniakalaun bei gleicher Entfernung vom Gleichgewicht und gleicher Oberfläche verschieden schnell kristallisieren, was mit der Ausdehnung der Diffusionstheorie auf den Kristallisationsvorgang unvereinbar erschien. Es lag noch eine weitere Möglichkeit vor bei gleicher Oberfläche die Geschwindigkeit des Prozesses zu variieren, nämlich durch Katalysatoren. Wenn Zusätze von Stoffen, die an der Kristallisation nicht teilnehmen, die Geschwindigkeit des Vorganges beeinflussten, so schien dadurch der Beweis gegeben, dass der gemessene Vorgang tatsächlich die Geschwindigkeit des heterogenen Vorganges selbst darstellte. Hauptsächlich aber hofften wir, durch das Studium der Beeinflussung der Geschwindigkeit durch solche Zusätze und der ev. durch dieselben hervorgerufenen Veränderungen im Habitus der Kristalle gewisse Beziehungen auffinden zu können, die uns dem Verständnis des Wesens des Kristallisationsvorganges näher bringen könnten.

Es ist ja bekannt und braucht wohl kaum noch hervorgehoben zu werden, dass zahlreiche Zusätze, die sogenannten Lösungsgenossen, oft einen entscheidenden Einfluss auf Form oder Habitus der Kristalle ausüben.

Bisher ist es kaum möglich gewesen, zwischen diesen Einflüssen und den übrigen Eigenschaften der Zusätze irgendwelche Beziehungen aufzufinden, denn für den Vorgang der Kristallisation gab es bisher

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909).

nicht eine einzige zahlenmässig darstellbare und reproduzierbare Eigenschaft. Eine solche war nun in der Geschwindigkeit gegeben.

Wir wählten zunächst als Zusätze anorganische Salze, und zwar so, dass wir annähernd äquivalente Mengen derselben zu dem Kaliumsulfat zusetzten. Die Auswahl trafen wir so, dass wir je zwei Stoffe mit gleichem Ion aussuchten und schliesslich solche, die mit dem Kaliumsulfat das positive Ion gemeinsam hatten. Hierdurch hofften wir zugleich feststellen zu können, wie weit etwa auffindbare Beeinflussungen spezifische Ioneneinflüsse seien.

Die Zusätze waren folgende:

Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat und Kaliumchromat.

Es war ferner noch notwendig, dass die Zusätze sich neben dem Kaliumsulfat leicht analytisch bestimmen lassen konnten, da in jedem einzelnen Fall festgestellt werden musste, ob nicht ein merkliches Mitkristallisieren stattgefunden hatte.

Es sei nun gleich hier vorausgreifend bemerkt, dass ein deutlicher Einfluss verschiedener dieser Zusätze auf die Kristallisationsgeschwindigkeit beobachtet worden ist, dass wir aber nicht feststellen konnten, wie weit dieser Einfluss spezifischer Ioneneinfluss ist, da einerseits die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten doch nicht in genügendem Masse genau sind, und zweitens einige der zugesetzten Stoffe nur in viel geringerer Konzentration angewendet werden konnten, weil sie in grösserer Menge die spontane Ausscheidung ganz enorm begünstigten, so dass es kaum möglich ist, in ihrer Gegenwart einigermassen übersättigte Lösungen zu erhalten. Dies ist beispielsweise beim Natriumchlorid der Fall.

Die Beeinflussung der Geschwindigkeit ist, wie wir gefunden haben, teils verzögernd, bei andern Stoffen beschleunigend.

Die Versuchsmethode war die gleiche, wie sie der eine von uns in der ersten Mitteilung beschrieben hat. Also: Abpipettieren der Lösung durch Wattefilter in gewogene Stöpselgläschen, Wägen derselben, Eindampfen in Porzellanschälchen, Trocknen und Wägen des Rückstandes. Der einzige Unterschied bestand darin, dass statt 500 ccm nur 200 zu jedem Versuch benutzt, und lediglich je 2 ccm abpipettiert wurden.

Die Konstanten, die nach der in der ersten Mitteilung angegebenen Gleichung berechnet sind, sind weniger gut, als die dort angeführten, bestätigen dieselbe aber immerhin noch ganz befriedigend.

Mit jedem Zusatzstoff wurden drei Messungen ausgeführt, die Mittel der Konstanten stimmten im allgemeinen mit Abweichungen von 10% untereinander überein. Der Raumersparnis halber ist nachstehend nur

je eine Messung von jedem Stoff angeführt und von den beiden andern jedesmal die Konstantenmittel. Die Keime waren ursprünglich für sämtliche Versuche bestimmt, doch war infolge verschiedener Fehlversuche der Vorrat vorzeitig erschöpft, so dass neue dargestellt werden mussten. Mit den neuen Keimen mussten natürlich wieder ein paar Versuche ohne Zusatz angestellt werden. Es sind K_{I} und K_{II} die beiden Keimvorräte und Kaliumsulfat I und II die mit diesen angestellten zusatzfreien Messungen.

Die nachstehenden Tabellen 1 und 2 geben die erhaltenen Resultate. Die Menge des Zusatzes wurde in jedem einzelnen Fall oder wenigstens bei einer Anzahl von Pipettierungen ermittelt, und zwar gestalteten sich die Analysen folgendermassen: Die pipettierte Menge wurde eingedampft, getrocknet und gewogen, wieder in Lösung gebracht und die Menge des Zusatzes analytisch bestimmt: Kaliumchlorid und Natriumchlorid durch Titration mit Silber, Kaliumchromat durch Ansäuern und Titration mit Thiosulfat, die Carbonate durch Titration mit Säuren und die Nitrate durch Abrauchen des Rückstandes mit ein paar Tropfen Schwefelsäure. Angewendet wurden die Zusätze zu ca. $^1/_{100}$ Äquivalent pro 100 ccm Lösung Kaliumchlorid und Kaliumnitrat in etwas grösserer Menge, $^{1\cdot2}/_{100}$ resp. $^{1\cdot4}/_{100}$. Natriumchlorid dagegen konnte nur in äusserst geringen Mengen, ca. $^3/_{1000}$ Äquivalent pro 100 ccm zugesetzt werden, weil sonst stets bereits während der Vorkühlung das Kaliumsulfat spontan kristallisierte. Die Zusätze wurden v o r der Vorkühlung zum Kaliumsulfat gegeben.

Tabelle 1.

Bezogen auf Keime K_{I}.

Zeit in Min.	Zusatz in g pro 100 ccm	Übersättigung in g pro 100 ccm	$K.10^3$ unkorr.	$K.10^3$ korr.	Zeit in Min.	Zusatz in g pro 100 ccm	Übersättigung in g pro 100 ccm	$K.10^3$ unkorr.	$K.10^3$ korr.
Kaliumsulfat I					Kaliumsulfat + Kaliumchlorid				
Laufende Nr. 2					Laufende Nr. 4				
0	0	1·42	158	158	0	0·91	0·78	331	331
1	0	1·16	153	149	1	0·91	0·62	366	358
3	0	0·86	145	138	3	0·92	0·42	332	321
5	0	0·70	144	135	5	0·91	0·34	361	344
8	0	0·54	150	138	8	0·91	0·24	356	337
12	0	0·40	161	147	12	0·90	0·18	415	388
17	0	0·29			17	0·91	0·12		
	Mittel aus *K* korr.			144		Mittel aus *K* korr.			346
	Nr. 1 „ „ „			176		Nr. 5 „ „ „			324
	„ 3 „ „ „			142		„ 6 „ „ „			283
	Gesamtmittel			154		Gesamtmittel			316

Zeit in Min.	Zusatz in g pro 100 ccm	Über-sätti-gung in g pro 100 ccm	$K.10^3$ unkorr.	$K.10^3$ korr.
	Kaliumsulfat + Natriumchlorid			
	Laufende Nr. 8.			
0	0·19	1·15		
1	0·19	0·98	151	151
3	—	0·76	149	145
5	0·19	0·61	154	147
8	—	0·49	147	137
12	0·20	0·36	159	147
17	—	0·24	194	176
			Mittel aus *K* korr.	151
	Nr. 7	„	„ „	183
	„ 9	„	„ „	179
			Gesamtmittel	171
	Kaliumsulfat + Kaliumnitrat			
	Laufende Nr. 12			
0	1·42	1·43		
1	1·42	1·23	114	114
3	—	0·99	104	101
5	1·41	0·82	104	99
8	—	0·65	105	98
12	1·42	0·55	93	86
17	—	0·40	106	96
			Mittel aus *K* korr.	99
	Nr. 10	„	„ „	100
	„ 11	„	„ „	101
			Gesamtmittel	100
	Kaliumsulfat + Kaliumchromat			
	Laufende Nr. 14			
0	1·05	0·88		
1	1·05	0·79	129	129
3	—	0·65	137	134
5	1·05	0·61	101	98
8	—	0·48	118	113
12	1·06	0·38	116	108
17	1·05	0·31	123	114
			Mittel aus *K* korr.	116
	Nr. 13	„	„ „	112
	„ 15	„	„ „	120
			Gesamtmittel	116

Tabelle 2.

Bezogen auf Keime K_{II}.

Zeit in Min.	Zusatz in g pro 100 ccm	Über-sätti-gung in g pro 100 ccm	$K.10^3$ unkorr.	$K.10^3$ korr.
	Kaliumsulfat II			
	Laufende Nr. 17			
0	0	1·85		
1	0	1·57	99	99
3	0	1·16	108	103
5	0	0·93	107	100
8	0	0·75	99	90
12	0	0·59	97	86
17	0	0·46	95	84
			Mittel aus *K* korr.	94
	Nr. 16	„	„ „	96
			Gesamtmittel	95
	Kaliumsulfat mit Natriumcarbonat			
	Laufende Nr. 18			
0	0·55	0·45		
1	0·55	0·43	103	103
3	0·54	0·38	136	135
5	0·53	0·34	144	141
8	0·55	0·32	113	110
12	0·56	0·29	102	99
17	0·55	0·24	114	110
			Mittel aus *K* korr.	116
	Nr. 19	„	„ „	117
	„ 20	„	„ „	91
			Gesamtmittel	108
	Kaliumsulfat mit Kaliumcarbonat			
	Laufende Nr. 23			
0	0·70	1·16		
1	—	0·97	169	169
3	0·71	0·76	151	147
5	—	0·63	145	139
8	0·71	0·43	183	171
12	—	0·35	166	153
17	0·69	0·24	194	176
			Mittel aus *K* korr.	156
	Nr. 21	„	„ „	153
			Gesamtmittel	158

Da die Löslichkeit durch die gleichionigen Zusätze herabgedrückt, durch das Natriumcarbonat stark erhöht wird, so war es notwendig, für jeden einzelnen Zusatz die Gleichgewichtskonzentration neu zu bestimmen.

Aus den Tabellen geht deutlich hervor, dass einige der Zusätze die Kristallisationsgeschwindigkeit stark beeinflussen. So erhöht sie der Kaliumchloridzusatz auf etwa das Doppelte, während Kaliumnitrat dieselbe stark herabdrückt. Setzen wir die Geschwindigkeit des reinen Kaliumsulfats gleich 1 so wird:

Kaliumsulfat	rein	1·00
„	+ KCl	2·05
„	+ KNO_3	0·65
„	+ K_2CrO_4	0·75
„	+ Na_2CO_3	1·14
„	+ K_2CO_3	1·66

Abgesehen von der Tatsache dieser Beeinflussungen liess sich aber mit dem Studium der Wirkung dieser Zusätze nicht viel feststellen.

Die Kriställchen, die man aus den stark gerührten Lösungen reinen und zusatzhaltigen Kaliumsulfats erhielt, zeigten kaum wesentliche Unterschiede im Habitus. Liess man dagegen aus einer ruhenden, stark übersättigten Lösung die Kristalle sich ausscheiden, so musste naturgemäss neben der wahren Kristallisationsgeschwindigkeit auch noch eine Reihe anderer zufälliger Umstände Einfluss auf den Habitus des entstehenden Kristalls ausüben. Und so zeigte es sich tatsächlich, dass allerdings die aus kaliumchlorid- und kaliumnitrathaltigen Lösungen sich ausscheidenden Kristalle merklich verschieden aussahen, dass aber diese Unterschiede wenig reproduzierbar waren. Es soll daher auf diese Messungen hier nicht näher eingegangen werden.[1])

Inzwischen hatten die in der II. Mitteilung beschriebenen Versuche uns zu der Theorie geführt, dass dem Kristallisationsvorgang ein Adsorptionsvorgang vorausgehe, dass also der Kristall an seiner Oberfläche Materie verdichte. Es war sehr wahrscheinlich, dass die Beeinflussung der Kristallisationsgeschwindigkeit mit einer stärkern oder schwächern Adsorption des Zusatzes in Zusammenhang würde gebracht werden können. Nun ist allerdings nicht anzunehmen, dass diese anorganischen Zusätze in irgendwie beträchtlichem Masse adsorbiert werden; jedenfalls weit unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit. Wir hofften, vielleicht durch Messung ihrer Beeinflussung der Oberflächenspannung der Lösung etwas über die Reihenfolge, in der dieselben adsorbiert werden, zu erfahren — bekanntlich besteht hier ein gewisser Parallelismus[2]) —, aber die Beeinflussung ist so gering, dass auch hier keinerlei Ent-

[1]) Ausführliches siehe in der Dissertation von Wenk, Jena 1909 und Zeitschr. f. Kristallogr. 47, 124 (1909).

[2]) Freundlich, Habilitationsschrift 1906, S. 78 und Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 285 (1906).

scheidungen getroffen werden konnten. Wir sahen uns deshalb nach Stoffen um, von denen eine starke Adsorbierbarkeit erwartet werden und auch augenfällig dargetan werden konnte.

Als solche Stoffe boten sich naturgemäss die Farbstoffe dar.

Bekanntlich haben Freundlich und Losev[1]) überzeugend dargetan, dass das Aufziehen von Farben auf Wolle und Seide primär wenigstens ein Adsorptionsvorgang sei. Nun gibt es auch zahlreiche Farbstoffe, die Kristalle deutlich anfärben, wie Retgers[2]) u. a. experimentell erwiesen haben. Es ist ein naheliegender Schluss, dass auch das Anfärben der Kristalle auf einem Adsorptionsvorgang beruht.

Wir suchten daher aus einem grössern Vorrat von Farbstoffen, die wir teilweise der Güte des Herrn Prof. Vongerichten in Jena verdanken, teilweise von Kahlbaum in Berlin bezogen, solche aus, die die Kristalle des Kaliumsulfats deutlich anfärbten, solche, die sie nur schwach, und schliesslich solche, die sie nicht merklich anfärbten. Man muss hierbei sehr vorsichtig verfahren, da der Farbstoff meist in zahlreichen kleinen Einschlüssen in dem Kristall enthalten ist und dann leicht den Anschein erweckt, als sei der Kristall gefärbt. Betrachtung dünner Schichten mit der Lupe auf weissem Hintergrund und unter dem Mikroskop lassen aber leicht die gefärbten von den nur durch Einschlüsse gefärbten unterscheiden. Auch zeigten sämtliche gefärbten Kristalle deutlichen Pleochroismus. Wir kommen hierauf nachher noch mit ein paar Worten zurück. Es wurden angewandt:

Nicht färbende:	Methylenblau (zahlreiche Einschlüsse),
Schwach „	Kampecheholzextrakt (keine Einschlüsse),
„	Patentblau (zahlreiche Einschlüsse),
Stark „	Bismarckbraun, Ponceaurot und Chinolinsäuregelb.

Die Versuche, die mit Zusätzen dieser Farbstoffe angestellt wurden, ergaben nun ein überraschend eindeutiges Ergebnis:

Die nichtfärbenden Farbstoffe üben auch keinen merklichen Einfluss auf die Geschwindigkeit aus, die schwach färbenden beeinträchtigen dieselbe dagegen nicht unwesentlich, und die stark färbenden verhindern das Kristallisieren übersättigter Lösungen trotz der Gegenwart zahlreicher Kristallkeime praktisch vollständig.

Diese Verhältnisse sind aus den nachstehenden Tabellen 3 und 4 am besten zu ersehen. Um zu zeigen, dass nicht etwa die Löslichkeit geändert sei, wurde das Chinolinsäuregelb bei drei verschiedenen Über-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 59, 284 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 615 (1893).

sättigungsgraden untersucht, auch lässt sich auf andere Weise zeigen, dass die Löslichkeit durch den geringen Farbstoffzusatz praktisch nicht geändert wird.

Die Farbstoffe konnten mit Ausnahme des Kampecheholzextraktes nur in sehr geringer Menge zugesetzt werden, da sie grösstenteils in konz. Kaliumsulfatlösung schwer löslich sind. Ihre Menge betrug 0·02—0·03 g auf 100 ccm Lösung, die des Kampecheholzes ungefähr das 10-fache. Die Versuche wurden, wie alle vorhergehenden, bei 0° ausgeführt. Die Analysenmethode war einfach: nach dem Eindampfen und Trocknen der abpipettierten Lösung wurde der Farbstoff durch Abrauchen mit ein paar Tropfen Schwefelsäure und Glühen entfernt. Die auch von den stark angefärbten Kristallen aufgenommene Menge Farbstoff kann nicht sehr bedeutend sein, denn trotz der relativ grossen Oberfläche und dem geringen Farbstoffzusatz waren die Lösungen nach der Kristallisation nicht wesentlich heller.

Wie aus den Tabellen ganz klar hervorgeht, drücken die schwach anfärbenden Farbstoffe die Geschwindigkeit auf etwa die Hälfte herab, die stark anfärbenden aber so stark, dass selbst nach 6 Stunden in einer stark übersättigten Lösung noch keine Abnahme bemerkbar war. Beim Bismarckbraun scheint ein chemischer Vorgang zwischen Farbstoff und Lösung nebenher zu gehen, da anfänglich keine, dann plötzlich merkliche Kristallisation stattfindet.

Alle diese Befunde decken sich gut mit unserer Annahme einer Adsorption als primären Vorgang bei der Kristallisation. Es hat ja Masius[1]) gezeigt, dass stark adsorbierbare Stoffe, selbst wenn sie in geringer Menge zugegen sind, schwach adsorbierbare, selbst wenn diese in grosser Menge zugegen sind, aus der Adsorptionsschicht verdrängen.

Immerhin liess sich gegen die Anwendung der gemachten Beobachtung zum Beweis einer der Kristallisation vorangehenden Adsorption ein wichtiger Einwand erheben, der uns auch tatsächlich in mündlicher Besprechung von verschiedenen Seiten gemacht worden ist. Es wäre möglich, dass die anfärbenden Farbstoffe den Kristall einfach mechanisch einschlössen und so eine Zufuhr frischer Nahrung verhinderten. Hiergegen ist es uns gelungen, einen experimentellen Gegenbeweis zu erbringen.

Wenn der Kristall in dem umhüllenden Farbstoff tatsächlich mechanisch eingeschlossen und gegen Stoffaustausch abgeschlossen zu denken ist, dann dürfte natürlich auch eine Auflösung eines solchen Kristalles nicht stattfinden.

[1]) „Über Adsorption in Gemischen", Dissertation Leipzig 1908.

Tabelle 3.

Bezogen auf Keime *K* II.

Zusatz: Methylenblau
ca. 0·03 g in 100 ccm, färbt nicht merklich.
Laufende Nr. 24.

Zeit in Min.	Übersättigung in g pro 100 ccm	$K \cdot 10^3$ unkorr.	$K \cdot 10^3$ korr.
0	0·87	85	85
1	0·81	93	92
3	0·79	121	117
5	0·57	102	97
8	0·46	98	92
12	0·38	150	139
17	0·27		

Mittleres *K* korr. 103
Nr. 25 „ „ 112
„ 26 „ „ 131
Gesamtmittel 109

Zusatz: Patentblau
ca. 0·03 g in 100 ccm, färbt sehr schwach.
Laufende Nr 27.

Zeit in Min.	Übersättigung in g pro 100 ccm	$K \cdot 10^3$ unkorr.	$K \cdot 10^3$ korr.
0	1·095	48	48
1	1·040	64	63
3	0·904	74	71
5	0·780	80	75
8	0·644	79	74
12	0·536	84	77
17	0·425		

Mittleres *K* korr. 66
Gesamtmittel 66

Zusatz: Kampecheholzextrakt ca. 0·2 g in 100 ccm, färbt schwach.
Laufende Nr. 28.

Zeit in Min.	Übersättigung in g pro 100 ccm	$K \cdot 10^3$ unkorr.	$K \cdot 10^3$ korr.
0	0·621	50	50
2	0·585	54	52
4	0·548	49	47
7	0·511	49	47
11	0·465	44	42
16	0·431		

Mittleres *K* korr. 47·6
Nr. 29 „ „ 51·6
Gesamtmittel 49·6

Tatsächlich haben wir aber zeigen können, dass ein Zusatz von 0·03 g Chinolinsäuregelb die Kristallisation zwar praktisch vollständig hemmt, die Auflösungsgeschwindigkeit dagegen nicht merklich beeinträchtigt, wie aus Tabelle 5 hervorgeht. Die Messungen dieser Tabelle sind mit dem in der II. Mitteilung beschriebenen Leitfähigkeitsgefäss gemacht, die einzelnen Werte sind nicht sehr genau, da bei der starken Rührung bei Gegenwart von Farbstoff die Lösungen stark schäumten, was eine Einstellung des Minimums sehr beeinträchtigte.

Diese Tatsache scheint wohl ganz eindeutig zu beweisen, dass der Zusatz des Farbstoffes dadurch wirksam ist, dass er das Kaliumsulfat, den kristallisierenden Stoff, aus der Adsorptionsschicht verdrängt.

Tabelle 4.

Ausgeführt mit Keimen K_{II}.

Zeit in Minuten	Zusatz: Chinolinsäuregelb ca. 0·03 g auf 100 ccm, färbt stark an.						Zusatz: Ponceaurot 0·03 g in 100 ccm, färbt stark.		Zusatz: Bismarckbraun 0·03 g in 100 ccm, färbt stark.	
	Lfde. Nr. 30		31		32		33		34	
	Konzentration in g pro	Übersättigung 100 ccm	Konzentration in g pro	Übersättigung 100 ccm	Konzentration in g pro	Übersättigung 100 ccm	Konzentration in g pro	Übersättigung 100 ccm	Konzentration in g pro	Übersättigung 100 ccm
0	8·58	1·41	7·97	0·80	8·74	1·57	8·56	1·39	8·55	1·38
1	8·58	1·41	7·975	0·805	8·75	1·58	8·56	1·39	8·56	1·39
2	8·58	1·41	7·97	0·80	8·74	1·57	8·56	1·39	8·55	1·38
4	8·58	1·41	7·98	0·81	8·74	1·57	8·56	1·39	8·56	1·39
6	8·58	1·41	7·98	0·81	8·74	1·57	8·57	1·40	8·55	1·38
9	8·58	1·41	7·96	0·79	8·74	1·57	8·57	1·40	8·55	1·38
13	8·58	1·41	7·975	0·805	8·74	1·57	8·56	1·39	8·56	1·39
18	8·58	1·41	7·96	0·79	8·74	1·57	8·57	1·40	8·47	1·30
180	8·58	1·41	7·97	0·80	8·74	1·57	8·56	1·39	7·54	0·37
360	8·59	1·42	7·97	0·80	8·75	1·58	8·56	1·39	7·54	0·37

Tabelle 5.

Kristallisation				Auflösung			
ohne Farbstoff		mit Farbstoff		ohne Farbstoff		mit Farbstoff	
Laufende Nr. 35		Laufende Nr. 38		Laufende Nr. 36		Laufende Nr. 37	
Zeit in Min.	Übersättigung in g pro 100 ccm	Zeit in Min.	Übersättigung in g pro 100 ccm	Zeit in Min.	Untersättigung in g pro 100 ccm	Zeit in Min.	Untersättigung in g pro 100 ccm
0′	1·21	0′	1·45	0′	1·29	0′	1·30
1·25′	1·02	1·25′	1·34	0·5′	0·75	0·5′	0·72
3·25′	0·95	2·25	1·37	1·25′	0·52	1·25′	0·45
6·5	0·85	5·25	1·32	2′	0·39	3′	0·28
11′	0·77	10′	1·36	3′	0·23	6′	0·15
27′	0·42	40′	1·36	5′	0·12	11′	0·08
47′	0·17	68′	1·37	12′	0·06		

Auch für die Erkenntnis der Natur des heterogenen Gleichgewichts scheint uns die oben gemachte Erfahrung von wesentlicher Bedeutung zu sein. Wenn wir ohne äussere Arbeitsleistung die Geschwindigkeit des einen Vorganges, der Kristallisation, praktisch vollständig hemmen können, während die Auflösung dadurch nicht beeinträchtigt wird, dann kann ja das Gleichgewicht nicht durch eine kinetische Konkurrenz dieser beiden Vorgänge zustande kommen, weil dasselbe sonst durch den Farbstoffzusatz stark verschoben werden müsste, was einerseits mit dem zweiten Hauptsatz im Widerspruch stände und andererseits auch

den Tatsachen nicht entspricht. Denn tatsächlich wird die Löslichkeit durch den Farbstoff nicht merklich geändert. Dieser Punkt soll weitern Studien vorbehalten bleiben.

Aber auch von praktischer Wichtigkeit scheint uns unsere Entdeckung zu sein. Man weiss, wie wichtig es oft ist, bei kinetischen Studien einen Vorgang in einem gegebenen Augenblick zum Stillstand bringen zu können; eine solche Möglichkeit ist jetzt für den Kristallisationsvorgang durch Farbstoffzusatz gegeben. Zweitens scheint uns durch solchen Zusatz die Möglichkeit gegeben, eindeutig zu entscheiden, ob es einen ganz bestimmten metastabil-labilen Grenzpunkt gibt, unterhalb dessen die Flüssigkeit spontan kristallisiert. Ein Nachweis eines solchen Punktes ist von Jaffé[1]) vergeblich angestrebt worden, von Miers[2]) und seinen Schülern ziemlich wahrscheinlich gemacht worden. Bekanntlich scheitern diese Versuche daran, dass kleine Keime aus der Luft oder vom Gefässrande in die Flüssigkeit gelangen und dort die Kristallisation auslösen. Bei Farbstoffzusatz dürfte diese Gefahr kaum bestehen. So konnten wir ja auch unsere Lösungen sechs Stunden und länger in einem nur undicht schliessenden Gefäss rühren, ohne dass dieselben spontan kristallisiert wären, während bei Abwesenheit von Farbstoff meist nach 10—15 Minuten freiwillige Kristallisation eintrat. Auch in dieser Richtung werden die Versuche fortgesetzt.

Wenn man farbstoffhaltige und farbstofffreie Lösungen der allmählichen Verdunstung überlässt, so schiessen in beiden Kristalle an, deren Aussehen stark verschieden ist. Während aus farbstofffreien Lösungen und Lösungen mit schwach anfärbenden Zusätzen schöne grosse, allseitig ausgebildete Kristalle sich abscheiden, sind die aus stark färbenden Lösungen abgeschiedenen Kristalle praktisch eindimensional. Aus Chinolinsäuregelb und Ponceaurot erhält man Kongregate feinster Kristallnädelchen, während Bismarckbraun in etwas stärkern Nadeln auftritt. Alle diese Kristalle sind stark pleochroitisch. Es ist für die verschiedenen Absorptionsachsen:

Chinolinsäuregelb:

a. gelblichweiss — farblos < b. lichtschwefelgelb < c. schwefelgelb.

Ponceaurot:

a. rötlichweiss fast farblos < b. lichtrosa < c. dunkelrosa.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 565 (1903).

[2]) Science Progress, Juli 1907; Mineralog. Magazine **15**, 39; Trans. Chem. Soc. **93**, 927 u. a. m.

Nähere Einzelheiten hierüber finden sich in der erwähnten Dissertation.

Die Habitusänderung schien einfach zu erklären: Die Adsorption ist in verschiedenen Richtungen verschieden stark, und daher wird auch die Wachstumsgeschwindigkeit in verschiedenen Richtungen verschieden beeinflusst.

Gegen diese naheliegenden Schlussfolgerungen sprechen aber die direkten Beobachtungen. Die Kristalle namentlich von Bismarckbraun haben an den Enden der langgestreckten *c*-Achse deutlich sichtbare Anwachskegel von dunklerer Farbe. Es macht also zunächst den Anschein, als ob der Kristall gerade in der Richtung der stärksten Adsorption am stärksten gewachsen sei. Eine Aufklärung dieser Tatsachen muss gleichfalls spätern Untersuchungen vorbehalten bleiben[1]). Ich möchte übrigens erwähnen, dass der grösste Teil der von uns gemachten Beobachtungen über Habitusbeeinflussung durch Farbstoffzusatz, wie wir später fanden, bereits von Retgers[2]) gemacht worden ist.

Zusammenfassung.

1. Wir haben gefunden, dass zahlreiche anorganische Salze, die von den Kristallen des Kaliumsulfats nicht merklich aufgenommen werden, einen Einfluss auf die Kristallisationsgeschwindigkeit desselben ausüben, und dadurch von neuem bestätigt, dass unter den von uns benutzten Bedingungen das Tempo der Kristallisation nicht durch einen Diffusionsvorgang geregelt wird.

2. Wir haben gefunden, dass einige Farbstoffe die Geschwindigkeit der Kristallisation sehr stark vermindern, ja praktisch vollständig hemmen können. Diese Eigenschaft hängt eng zusammen mit der Fähigkeit, den Kristall anzufärben. Gleichzeitig üben solche Farbstoffe einen deutlichen Einfluss auf den Habitus der aus ihren Lösungen gezogenen Kristalle aus.

3. Die Auflösungsgeschwindigkeit wird durch den Farbstoffzusatz garnicht beeinflusst und so der Einwand, als könne der Farbstoff mechanisch umhüllend wirken, widerlegt.

4. Durch die Gesamtheit der mit den Farbstoffzusätzen gemachten Beobachtungen erfährt die Theorie, dass dem Kristallisationsvorgang ein Adsorptionsvorgang vorausgeht, eine ganz wesentliche Stütze.

---

[1]) Inzwischen ist es gelungen, diese Erscheinung einfach zu erklären. Vgl. hierüber Wenk, Dissertation und Zeitschr. f. Kristallogr. **47**, 124 (1909).

[2]) A. a. O.

Jena, den 30. Juni 1909.

Über die Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff in festem und geschmolzenem Silber.

Von

A. Sieverts und Joh. Hagenacker.

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 6. 09.)

Die Absorption von Gasen durch flüssige Metalle ist bis jetzt wenig untersucht. Am längsten bekannt ist es, dass flüssiges Silber Sauerstoff absorbiert und beim Erstarren unter Spratzen wieder abgibt[1]. Ähnliche Angaben finden sich über Kupfer und Wasserstoff[2]. Auch flüssiges Eisen löst Gase, die beim Erkalten zum Teil zurückgehalten werden[3].

In der vorliegenden Arbeit ist an dem System Silber—Sauerstoff zum erstenmal der Versuch gemacht worden, die Löslichkeit eines Gases in einem geschmolzenen Metall quantitativ zu bestimmen und die Abhängigkeit der Löslichkeit von Druck und Temperatur festzustellen. Da sich über das Verhalten des Wasserstoffes gegen Silber in der Literatur einige Widersprüche finden, wurde auch das System Silber—Wasserstoff in die Untersuchung hineingezogen.

Untersuchungsmethode.

Für die Untersuchung der Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff in geschmolzenem Silber wurde eine gasvolumetrische Methode benutzt. Das Silber befand sich in einem 6 cm langen Magnesiaschiffchen an dem geschlossenen Ende eines 30 cm langen, innen unglasierten, aussen glasierten Porzellanrohres (*R*) von der Königl. Porzellanmanufaktur in Berlin. Um den für die Messungen schädlichen Raum möglichst auszuschalten, wurde der übrige Teil des Porzellanrohres durch einen

[1]) Lucas, Ann. Chim. Phys. [1] **12**, 402 (1819).

[2]) Caron, Dinglers Polyt. Journ. **183**, 384 (1867).

[3]) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. **76**, 562 (1873) und Zusammenstellung der Müllerschen Arbeiten in v. Jüptner, Siderologie **1**, 234 (1900).

nicht glasierten Porzellanstab ausgefüllt. Über das offene Ende des Rohres wurde eine Glaskappe geschoben und mit Marineleim luftdicht angeschlossen. Sie stand durch eine etwa 1 mm weite Kapillare mit dem Zweiweghahn (H_1)[1]) in Verbindung. Durch den Zweiweghahn konnte das Innere des Porzellanrohres entweder mit der Luftpumpe oder mit der Messbürette (M) in Verbindung gesetzt werden. Die Messbürette war in $^1/_{10}$ ccm, ihr Niveaurohr (N) auf eine Länge von 90 cm in mm geteilt, beide waren von e i n e m Wassermantel umgeben. Durch Verschieben des Niveaugefässes konnte der Druck beliebig verändert werden. Um den Stand der Quecksilbersäule in dem Messrohr auf die Millimeterskala des Niveaurohres beziehen zu können, wurde eine Visiervorrichtung (V) aus gespannten Fäden benutzt, wie man sie an Barometern findet. Bei der Ablesung wurden die beiden Fäden mit dem obersten Rand des Meniskus im Messrohr für das Auge

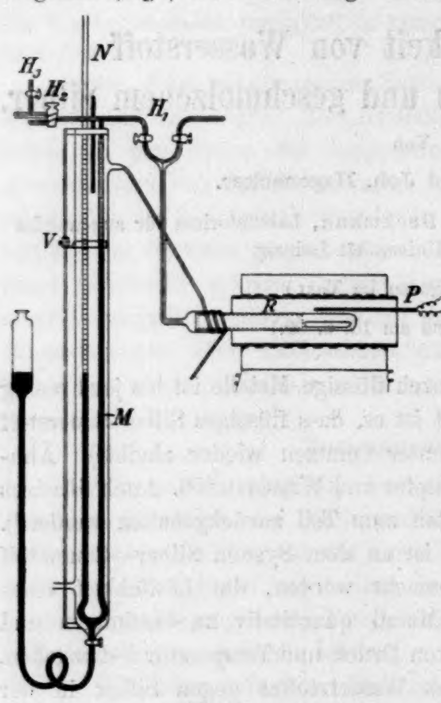


Fig. 1.

zur Deckung gebracht, und dann ihre Lage auf der Millimeterskala bestimmt. Die Zuführung der Gase geschah durch den Zweiweghahn (H_2), durch den ausserdem die Messbürette nach der Atmosphäre zu entleert werden konnte. Hinter dem Hahn H_2 war noch ein einfacher Hahn (H_3) angebracht, durch den die Gase austraten, ehe sie in den Apparat eingelassen wurden.

Um den zur Befestigung der Glaskappe benutzten Marineleim vor dem Weichwerden zu schützen, war die Verbindungsstelle mit Zinnfolie umwickelt, und um das Ganze ein dünnes, von kaltem Wasser durchflossenes Bleirohr gelegt. Das Leitungswasser durchströmte vorher den Mantel der Messbürette, die Temperatcr wurde bei jeder Messung auf einem in $^1/_5{}^0$ eingeteilten Thermometer abgelesen.

[1]) Der Zweiweghahn H_1 wurde später zweckmässig durch zwei Hähne ersetzt, wie auch in der Figur angegeben ist.

Die Erhitzung geschah in einem 30 cm langen Platinwiderstandsofen der Firma Heraeus; der Ofen wurde so weit über das Porzellanrohr geschoben, dass die Mitte des Schiffchens gerade in die Mitte des Ofens zu liegen kam.

Zunächst wurde nun für jede Versuchstemperatur festgestellt, wieviel Stickstoff das Reaktionsgefäss bei Atmosphärendruck aufnehmen konnte. Für jeden andern Druck liess sich die Menge des in dem gleichen Raum bei gleicher Temperatur aufgenommenen Stickstoffes in einfachster Weise berechnen; denn die Mengen sind den Drucken direkt proportional. Da das Volumen des aufgenommenen Stickstoffes in seiner Abhängigkeit von der Temperatur bei dem Schmelzpunkt des Silbers keine Unstetigkeit zeigt, so ist die Annahme begründet, dass weder das feste, noch das flüssige Metall Stickstoff absorbiert. Die für Stickstoff gemessenen oder berechneten Werte (in ccm von 0° und 760 mm) gelten dann auch für jedes andere Gas, das sich bei derselben Temperatur, unter demselben Druck in demselben Raum befindet. Werden für ein anderes Gas grössere Zahlen gefunden, so ergibt die Abweichung von den für Stickstoff gefundenen Werten die Menge des absorbierten Gases, ausgedrückt in ccm von 0° und 760 mm.

Zu Anfang des Versuches wurde die im System vorhandene Menge als Anfangsvolumen in der Bürette gemessen, während das Reaktionsgefäss noch evakuiert war. Am Schluss des Versuches wurde das in dem Reaktionsgefäss vorhandene Gas mit der Luftpumpe abgepumpt und durch eine geeignete Vorrichtung in eine Messbürette übergeführt. Die Summe der abgepumpten Gasmenge und des noch in der Messbürette vorhandenen Gasrestes wurden mit dem Anfangsvolumen verglichen und so der etwa eingetretene Gasverlust kontrolliert.

Die Darstellung des Stickstoffes und Wasserstoffes, die Reinigung und Trocknung der Gase und die Füllung des Apparates geschah ebenso, wie es in der Abhandlung von Sieverts[1]) beschrieben ist. Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumpermanganat in einem Glasrohr dargestellt, durch Watte filtriert und mit festem Ätzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Temperatur wurde mit einem Pyrometer (*P*) nach Le Chatelier gemessen, das bei dem Schmelzpunkt des Silbers und des Antimons geeicht war, die angegebenen Temperaturen sind nach der Eichung korrigiert. Gefunden wurde:

Der Erstarrungspunkt des Antimons:

bei 611° statt bei 631°.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 133 f. (1907).

Der Erstarrungspunkt des Silbers (unter Luftabschluss):
bei 939° statt bei 962°.

Die aus diesen Zahlen für die abgelesenen vollen hundert Grad abgeleiteten Werte sind folgende:

Abgelesen:	Korrigiert:
800°	822°
900	923
1000	1024
1100	1125

Die Lötstelle lag in der Mitte des Ofens, das äussere Schutzrohr des Thermoelementes war an seinem Ende mit Platinblech umwickelt, um ein Anschmelzen an die Glasur des Porzellanrohres zu verhindern.

Silber und Wasserstoff.

Über die Absorption des Wasserstoffes durch Silber gibt Le Chatelier[1]) an, dass Silber oberhalb 600° Wasserstoff aufnimmt, und dass der Schmelzpunkt des Metalles in einer Wasserstoffatmosphäre um 30° herabgesetzt wird. Heycock und Neville[2]) haben im Gegensatz dazu gefunden, dass der Erstarrungspunkt des Silbers durch Wasserstoff nicht beeinflusst wird, und Richards[3]) kommt bei seiner Darstellung reinsten Silbers zu Atomgewichtsbestimmungen zu der Ansicht, dass es für das Gewicht des Silbers gleichgültig ist, ob es in vacuo oder in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen wird.

Für die folgenden Versuche dienten von Kahlbaum bezogene Silbergranalien. Sie wurden zunächst im Vakuum geschmolzen, dabei wurden von 17·73 g Silber 14·3 ccm Gas (von 20°) abgegeben[4]).

Um für die zu vergleichenden Versuche mit Stickstoff und Wasserstoff möglichst gleiche Temperaturverhältnisse zu erzielen, wurde der Ofen in beiden Fällen ganz gleichmässig erhitzt.

In den Tabellen ist in den senkrechten Spalten angegeben: 1. der Druck in mm Quecksilber; 2. die Zeit, vom Beginn des Versuches gerechnet, in Minuten; 3. die Ofentemperatur (Ofentemp.); 4. das in der Messbürette abgelesene Volumen auf 0° und 760 mm reduziert (Bürettenvolumen); 5. die im Reaktionsgefäss vorhandene Gasmenge (in ccm

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 186 (1891).

[2]) Journ. Chem. Soc. (London) 67, 1024 (1895); Chem. Zentralbl. 1896, I, 91.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 47, 79 (1906); siehe daselbst auch die Angabe von Stas.

[4]) Das Gas enthielt etwa je 30% CO und CO_2, aber keinen Sauerstoff; vgl. Dumas, Ann. Chim. Phys. [5] 14, 298 (1878).

von 0° und 760 mm), berechnet als Differenz: Anfangsvolumen (reduziert) minus Bürettenvolumen (reduziert).

Die Gasmenge in der T-förmigen Kapillare zwischen dem Nullpunkt der Messbürette und den Hähnen H_1 und H_2 kann bei gleichbleibendem Druck unbedenklich als konstant angesehen werden; sie fällt bei der Berechnung von Spalte 5 heraus und wird deshalb im allgemeinen nicht berücksichtigt.

Bei den Wasserstoff- und Sauerstoffversuchen findet sich ausserdem in Spalte 6: die aus dem Stickstoffversuch abgeleitete Menge des frei im Reaktionsgefäss vorhandenen Gases, und in Spalte 7: die Differenz der Werte aus Spalte 5 und 6, d. h. die Menge des von dem Metall absorbierten Gases in ccm von 0° und 760 mm.

Über den Tabellen ist das Anfangsvolumen notiert, am Schlusse die Kontrolle (vgl. S. 117).

Tabelle 1.

17·73 g Silber und Stickstoff.

Anfangsvolumen: 18·45 ccm.

Druck	Zeit	Ofentemp.	Bürettenvolumen	Gas im Rohr
756	105	822°	8·89	9·56
	117	923	9·48	8·97
	123	973	9·78	8·67
	134	1024	10·01	8·44
	138	1075	10·29	8·16
	146	1125	10·62	7·83

Tabelle 2.

17·73 g Silber und Wasserstoff.

Anfangsvolumen: 19·41 ccm.

Druck	Zeit	Ofentemp.	Büretten-volumen	Gas frei + abs.	frei	abs.
756	105	822°	9·79	9·62	9·56	0·06
	115	923	10·04	9·37	8·97	0·40
	120	973	10·21	9·20	8·67	0·53
	125	1024	10·30	9·11	8·44	0·67
	129	1075	10·39	9·02	8·16	0·86
	143	1125	10·49	8·93	7·93	1·00

Kontrolle: Bürette: 9·04 ccm
Abgepumpt: 9·27 „
18·31 ccm Verlust: 1·10 ccm.

Die Kontrolle ergab einen Verlust von 1·10 ccm, der vermutlich durch reduzierbare Substanzen im Reaktionsrohr und durch Diffusion verursacht war. Die bei 1125° als „absorbiert" berechnete Menge Wasser-

stoff betrug 1 ccm. Davon ist der Wasserstoffverlust in Abzug zu bringen. Die absorbierte Menge ist also Null.

Zu demselben Resultat führte eine Versuchsreihe mit 10·07 g Silber. Die Resultate sind in Tabelle 3 kurz zusammengestellt.

Tabelle 3.

10·07 g Silber und Wasserstoff.

Druck	Ofentemp.	frei + abs.	frei	abs.
763	822°	10·48	10·50	— 0·02
	923	10·14	10·13	0·01
	1024	9·70	9·57	0·13

Die aus dem Versuch für die Absorption berechneten Mengen sind etwa so gross, wie die wahrscheinlichen Versuchsfehler bei den Messungen. Festes und geschmolzenes Silber absorbiert also keinen Wasserstoff.

Silber und Sauerstoff.

An der Luft geschmolzenes Silber „spratzt“ beim Erstarren. Die Erscheinung war längst bekannt, als Lucas[1]) im Jahre 1819 nachwies, dass das flüssige Feinsilber Sauerstoff absorbiert und ihn beim Erstarren abgibt. Eben die Sauerstoffabgabe bedingt das Spratzen des Metalles. Über die Menge des absorbierten Sauerstoffes hat zuerst Chevillot[2]) Angaben gemacht, später Gay-Lussac[3]). Auf ihre Versuche werden wir nachher noch zurückkommen. Nach Moissan[4]) soll Dumas beobachtet haben, dass geschmolzenes Silber 24 Volumina Sauerstoff löst. Die Angabe ist aber in der bei Moissan zitierten Originalliteratur nirgends zu finden. Dass der Erstarrungspunkt des Silbers in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre niedriger liegt als in einer sauerstofffreien, ist zuerst von Heycock und Neville[5]) beobachtet und später von Holborn und Day[6]) bestätigt worden. Über die beim Erstarren des Silbers von dem festen Metall zurückgehaltenen Sauerstoffmengen hat besonders Dumas[7]) Versuche angestellt. Er fand 0·6—1·8 Vol. O_2. Weitere Literaturangaben über die Beziehungen zwischen Sauerstoff

[1]) Ann. Chim. Phys. [1] **12**, 402 (1819).

[2]) Ann. Chim. Phys. [1] **13**, 299 (1820).

[3]) Ann. Chim. Phys. [1] **45**, 221 (1830).

[4]) Traité de chimie minérale **5**, 495 (1906).

[5]) Journ. Chem. Soc. (London) **67**, 1024 (1895).

[6]) Drud. Ann. [4] **2**, 528 (1900).

[7]) Ann. Chim. Phys. [5] **14**, 289 (1878); siehe auch Journ. Pharm. Chim. [4] **27**, 161 (1878) und Compt. rend. **86**, 68 (1878).

und festem Silber sind in der Abhandlung von Sieverts[1]) zusammengestellt.

Zunächst ist im folgenden der Stickstoffversuch wiedergegeben, dann drei Sauerstoffversuche bei Atmosphärendruck und wechselnden Temperaturen. Angewendet wurden: 10·87 g Silber (Granalien von Kahlbaum).

Tabelle 4.

10·87 g Silber und Stickstoff.

Anfangsvolumen: 19·82 ccm.

Druck	Zeit	Ofentemp.	Bürettenvolumen	Gas im Rohr
756	270	1024°	11·06	
	290	1024	11·06	8·76
	320	1075	11·26	
	340	1075	11·26	8·56
	355	1125	11·42	
	365	1125	11·42	8·40
	405	1024	11·06	
	455	923	10·62	
	465	923	10·62	9·20

Kontrolle: Bürette: 0·00 ccm
Abgepumpt: 19·91 „
19·91 ccm Mehr: 0·09 ccm.

Vor Beginn der Ablesungen wurde der Ofen einige Stunden ungefähr auf die Versuchstemperatur erhitzt. Das Rohr war dabei evakuiert. Auf diese Weise wurde dann, wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, eine ziemlich rasche Einstellung des Volumens für die einzelnen Beobachtungstemperaturen erzielt.

Zu den Sauerstoffversuchen ist folgendes zu bemerken: Unterhalb des Schmelzpunktes nahm das Metall nur geringe Mengen des Gases auf, etwa nach 20 Minuten änderte sich das Volumen nicht mehr. Bei und über dem Schmelzpunkt ging die Absorption ziemlich schnell vor sich, in einer Viertelstunde wurde das Gleichgewicht stets erreicht.

Tabelle 5.

10·87 g Silber und Sauerstoff.

Anfangsvolumen: 13·43 ccm.

Druck	Zeit	Ofentemp.	Bürettenvolumen	frei + abs.	frei	abs.
755	0	923°	3·98			
	20	923	3·64			
	35	923	3·64	9·79	9·20	0·59

Kontrolle: Bürette: 3·64 ccm
Abgepumpt: 9·84 „
13·48 ccm Mehr: 0·05 ccm

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 179 (1907).

Ein zweiter ganz in derselben Weise ausgeführter Versuch ergab 0·64 ccm absorbierten Sauerstoff.

Tabelle 6.

10·87 g Silber und Sauerstoff.

Anfangsvolumen 38·73 ccm.

Druck	Zeit	Ofentemp.	Büretten-volumen	frei + absorb.	frei	abs.
760	25	1075°	9·06			
	40	1075	9·06			
	62	1024	7·62			
	70	1024	7·62	31·11	8·76	22·35
	80	1075	8·92			
	95	1075	9·03	29·70	8·56	21·14

Die folgenden Versuche sind bei gleichbleibender Temperatur aber bei wechselndem Druck ausgeführt. Das Anfangsvolumen musste, um bei niedrigen Drucken beobachten zu können, häufig verkleinert werden. Es geschah das einfach so, dass Hahn H_1 quergestellt, und ein gemessenes Gasvolumen durch den Hahn H_2 in die Luft gedrückt wurde. Bei der Kontrolle wurden die so entfernten Gasmengen in Rechnung gezogen. Zur Feststellung des Bürettenvolumens wurde der Hahn H_1 quergestellt, und dann die Gasmenge unter Atmosphärendruck abgelesen; auf diese Weise wurde das in der *T*-förmigen Kapillare zwischen dem Nullpunkt der Messbürette und den Hähnen H_1 und H_2 vorhandene Gasvolumen wie früher aus der Rechnung ausgeschaltet. Bei sehr niedrigen Drucken wurde bei dem Versuchsdruck abgelesen und das Kapillarvolumen a zu dem abgelesenen Anfangsvolumen und zu dem abgelesenen Bürettenvolumen hinzugezählt. a wurde in einfacher Weise durch gasvolumetrische Messung bestimmt. Hat bei geschlossenen Hähnen H_1 und H_2 eine und dieselbe Gasmenge in der Bürette bei dem Druck p das abgelesene Volumen v und bei dem veränderten Druck p' das Volumen v', so besteht die Beziehung:

$$(v + a)p = (v' + a)p',$$

oder:

$$a = \frac{v'p' - vp}{p - p'}.$$

In mehreren übereinstimmenden Messungen wurde a zu 0·94 ccm bestimmt.

Die Silbermenge betrug in allen Versuchen 10·87 g.

Sauerstoffdruckversuche.

Tabelle 7.

A. Bei 1075°.

Anfangs-volumen	Druck	Büretten-volumen	frei + absorb.	frei	absorb.
29·62	760	0·09	29·53	8·52	21·01
	342	11·17	18·45	3·87	14·58
18·62	209	4·50	14·12	2·37	11·75
14·11	150	2·32	11·79	1·70	10·09

Kontrolle: Bürettenvolumen: 2·32 ccm
Abgepumpt: 11·51 „
13·83 ccm Verlust: 0·28 ccm.

Anfangs-volumen	Druck	Büretten-volumen	frei + absorb.	frei	absorb.
29·93	759	0·42	29·50	8·54	20·96
	488	7·39	22·53	5·51	17·02
	346	11·52	18·40	3·87	14·53

Kontrolle: Bürettenvolumen: 11·52 ccm
Abgepumpt: 18·41 „
29·93 ccm Verlust: 0·00 ccm.

Anfangs-volumen	Druck	Büretten-volumen	frei + absorb.	frei	absorb.
11·56	128	1·25	10·31	1·44	8·87

Kontrolle: Bürettenvolumen: 1·25 ccm
Abgepumpt: 10·35 „
11·60 ccm Mehr: 0·04 ccm.

Anfangs-volumen	Druck	Büretten-volumen	frei + absorb.	frei	absorb.
5·71	39	0·52	5·19	0·44	4·75
79·65	748	49·60	30·05	8·60	21·45
	1203	39·12	40·53	13·62	26·91

Tabelle 8.

B. Bei 1125°.

Anfangs-volumen	Druck	Büretten-volumen	frei + absorb.	frei	absorb.
5·75	37	0·52	5·23	0·44	4·79
30·28	755	1·85	28·43	8·40	20·03
	359	12·19	18·09	3·99	14·10

Kontrolle; Bürettenvolumen: 1·30 ccm
Abgepumpt: 29·02 „
30·32 ccm Mehr: 0·04 ccm.

Resultate.

Zunächst folgt aus den Tabellen, dass festes Silber bei 923° geringe Mengen Sauerstoff absorbiert. Beim Schmelzpunkt des Metalls steigt

die Löslichkeit sehr bedeutend, um dann mit wachsender Temperatur abzunehmen.

Temp.	Druck, mm *Hg*	ccm O_2 von 10·87 g *Ag* gelöst	ccm O_2 von 10 g *Ag* bei 760 mm Sauerstoffdruck gelöst	Vol. O_2 von 1 Vol. *Ag* gelöst
923°	755	0·64	0·59	0·59
923	755	0·59	0·54	0·54
973	752	(31·85)[1]	21·35	20·28
1024	760	22·35	20·56	19·53
1075	760	21·14 }	19·39	18·42
1075	760	21·01 }		
1125	755	20·03	18·49	17·56

In der vierten Spalte ist für die Umrechnung auf 760 mm die aus den Druckversuchen sich ergebende Regelmässigkeit benutzt worden. Für die Berechnung des Silbervolumens ist die Dichte des flüssigen Silbers = 9·5, die Dichte des festen Silbers bei 923° = 10·0 gesetzt worden[2]).

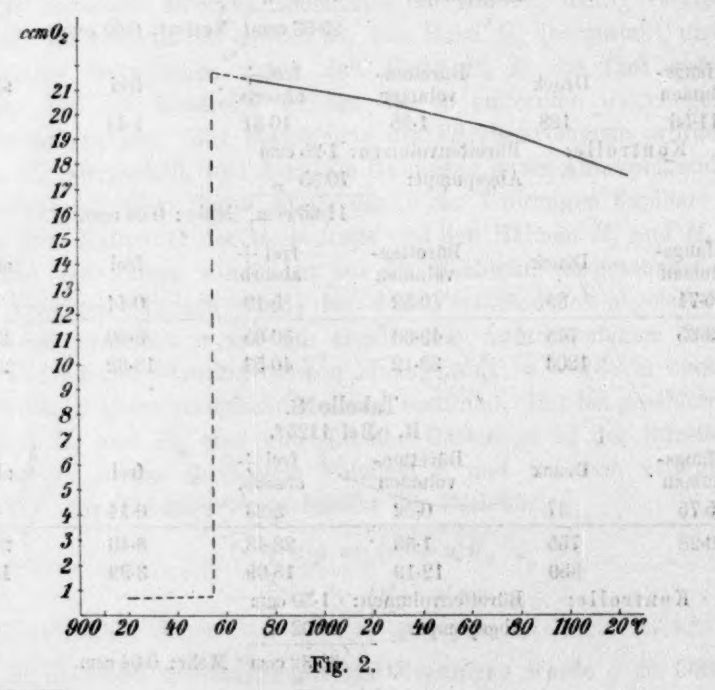


Fig. 2.

[1]) Die Zahl ist mit 15·0 g Silber von Wilh. Krumbhaar festgestellt, dem wir auch die Werte der Tabelle 3 verdanken.

[2]) Roberts und Wrightson (1881) nach Landolt-Börnsteins Tabellen.

In der graphischen Darstellung sind die Temperaturen als Abszissen, die von 10 g *Ag* gelösten Sauerstoffmengen (in ccm von 0° und 760 mm) als Ordinaten aufgetragen. Wie die meisten Gaslösungen zeigen die Lösungen von Sauerstoff in flüssigem Silber abnehmende Löslichkeit mit steigender Temperatur; bei der Absorption von Sauerstoff durch das geschmolzene Metall muss also Wärme frei werden.

Die folgende Tabelle zeigt die Abhängigkeit der absorbierten Mengen vom Sauerstoffdruck.

A. Bei 1075°.

Druck (p)	ccm O_2 von 10·87 g *Ag* absorbiert (m)	$\frac{p}{m}$	$\frac{\sqrt{p}}{m}$
1203	26·91	44·7	1·29
760	21·01		1·31
488	17·02		1·30
346	14·53	23·8	1·28
209	11·75		1·23
150	10·09		1·21
128	8·87		1·28
39	4·75	8·2	1·31

B. Bei 1125°.

Druck (p)	ccm O_2 von 10·87 g *Ag* absorbiert (m)	$\frac{p}{m}$	$\frac{\sqrt{p}}{m}$
755	20·03	37·7	1·37
359	14·10		1·34
37	4·79	7·7	1·27

Hätte das Henrysche Gesetz für die Lösung von Sauerstoff in flüssigem Silber Gültigkeit, so müsste für jede Temperatur der Ausdruck $\frac{p}{m}$ eine Konstante sein. Das ist, wie die Zahlen der dritten Vertikalspalte zeigen, auch nicht annähernd der Fall. Dagegen zeigen die Werte der vierten Spalte für $\frac{\sqrt{p}}{m}$ grosse Übereinstimmung untereinander. Daraus folgt, dass die gelöste Gasmenge nicht dem Gasdruck proportional ist, sondern sehr annähernd der Quadratwurzel aus dem Gasdruck. Fällt der Gasdruck auf ein Viertel, so sinkt die absorbierte Menge nur auf die Hälfte.

Von besonderem Interesse ist die Frage, wieviel Sauerstoff das Silber aufzunehmen vermag, wenn es an der Luft geschmolzen wird. Der Partialdruck des Sauerstoffes in der Atmosphäre beträgt rund 150 mm. Aus der Tabelle geht hervor, dass 10·87 g Silber bei 1075° und 150 mm 10·09 ccm O_2 absorbieren, d. h. ein Volumen geschmolzenes Silber löst

an der Luft bei 1075° rund 9 Volumina Sauerstoff. Beim Erstarrungspunkt ist die Menge noch etwas grösser.

Es ist wohl begreiflich, dass eine so grosse Gasmenge, die bei 950° fast $3^1/_2$mal soviel Raum einnimmt wie bei 0°, beim Erstarren des Silbers die Erscheinung des Spratzens hervorruft. Mit dem benutzten Apparat konnte das Spratzen natürlich nicht unmittelbar beobachtet werden, es wurde sogar absichtlich vermieden. Um das Silber nicht aus dem Magnesiaschiffchen zu schleudern, wurde der Sauerstoff bei der Kontrolle stets vor dem Erstarren aus dem geschmolzenen Metall abgepumpt. Die letzten Spuren des Gases wurden dabei hartnäckig zurückgehalten und konnten erst durch längeres Evakuieren entfernt werden. Am Schluss der ganzen Versuchsreihe wurden einige Beobachtungen über die Sauerstoffabgabe beim Erstarren gemacht. Der Vorgang liess sich an der Bewegung des Quecksilbers in der Messbürette sehr wohl verfolgen. Bei langsamer Abkühlung fiel das Quecksilber ganz gleichmässig und langsam. Bei 923° stellte sich das Volumen nach kurzer Zeit so ein, wie aus den vorhergehenden Versuchen zu erwarten war, d. h. es blieben etwa 0·6 ccm Sauerstoff absorbiert. Schliesslich wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit durch Abschieben des Ofens von dem heissen Porzellanrohr möglichst gesteigert. Das Gas wurde rasch frei; als nach dem völligen Erkalten bei Zimmertemperatur abgepumpt wurde, zeigte sich, dass das Silber keinen Sauerstoff zurückgehalten hatte. Bei den letzten Versuchen hatte das Metall gespratzt, wie sich später beim Auseinandernehmen des Apparates herausstellte.

Die besonders von Dumas (loc. cit.), Brauner[1]) und in neuester Zeit von Richards[2]) behandelte Frage, ob der Sauerstoffgehalt des Silbers die Atomgewichtsbestimmung des Metalls beeinflussen kann, muss entschieden bejaht werden. Wieviel Sauerstoff das in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre erstarrte Metall nach dem Erkalten zurückhält, lässt sich nicht ohne weiteres sagen. Es wird das von dem Verhältnis der Oberfläche zur Menge des Metalls, von dem Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre und endlich von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängen.

Es scheint aber, als ob immer nur ein kleiner Bruchteil des Sauerstoffes festgehalten werden kann. Auch das Abschrecken der flüssigen Silber—Sauerstofflösung unter kaltem Wasser ändert daran nichts. Das

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 348 (1889).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 70 (1905); vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2774 (1907).

geht schon aus den oben erwähnten Versuchen von Chevillot und Gay-Lussac (loc. cit.) hervor. Beide tauchten das geschmolzene Metall unter Wasser und fingen das entwickelte Gas unter einer Glasglocke auf. Chevillot fand, dass 8 g an der Luft geschmolzenes Silber 7·5 ccm Gas abgeben, etwa ebensoviel Sauerstoff vermag das flüssige Metall an der Luft zu lösen. Gay-Lussac schmolz das Metall unter Salpeter und stellte fest, dass ein Volumen Silber 22 Volumina Sauerstoff entwickelte, die Zahl entspricht ziemlich genau der Löslichkeit des reinen Sauerstoffs von Atmosphärendruck in der Nähe des Silberschmelzpunktes. Auch aus den Untersuchungen von Stas geht hervor, dass an der Luft geschmolzenes Silber beim Ausgiessen in Wasser nur kleine Sauerstoffmengen zurückhält — immerhin genug, um das aus der Synthese des Silberchlorides abgeleitete Atomgewicht des Chlors mit einem Fehler von 0·05% zu behaften[1]). Das zuverlässigste Mittel zur Herstellung eines sauerstofffreien Metalles ist das Schmelzen im Vakuum.

Die vorliegende Untersuchung hat ergeben, dass die Menge des vom flüssigen Silber absorbierten Sauerstoffes sehr nahe der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional ist. Eine solche Beziehung ist zu erwarten, wenn dem Gase in der Lösung das halbe Molekulargewicht zukommt, wie in der Gasphase. Der Sauerstoff ist nach dieser Auffassung im geschmolzenen Silber in Form von Atomen gelöst[2]). Ähnliches hat sich für die Lösung von Gasen in festen Metallen ergeben, und zwar für Palladium und Wasserstoff[3]) und für Nickel und Wasserstoff[4]).

Auch die Untersuchung der Diffusion des Wasserstoffes durch Platin und Palladium hat zu der Annahme geführt, dass der Wasserstoff bei dem Durchgang durch das Metall in Atome gespalten wird[5]). In letzter Zeit haben Sieverts und Krumbhaar die Löslichkeiten von Wasserstoff in geschmolzenem Kupfer und von Sauerstoff in Gold-

---

[1]) Richards, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2774 (1907).

[2]) Schenck (Physik. Chemie der Metalle, Halle a. S. 1909, S. 91 und 116) nimmt an, dass der Sauerstoff von dem Metall als Oxyd gebunden wird, so dass das sauerstoffhaltige Silber als eine Lösung von Silberoxyd in Silber aufzufassen wäre. Beide Annahmen stehen nicht miteinander in Widerspruch.

[3]) Hoitsema, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 1 (1895); weitere Versuche über denselben Gegenstand enthält die Dissertation von Joh. Hagenacker: Über die Lösung von Gasen in Metallen, Weida i. Th. 1909.

[4]) Sieverts und Hagenacker, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 338 (1909).

[5]) Ramsay, Phil. Mag. (5) **38**, 206 (1894); Winkelmann, Drud. Ann. **6**, 104; **8**, 388; **19**, 1045 (1901—1904); Richardson, Nicol und Parnell, Phil. Mag. (6) **7**, 266; **8**, 1 (1904). Vgl. dagegen Schmidt: Drud. Ann. **13**, 747 (1904).

Silber-Legierungen gemessen[1]). Die gelösten Gasmengen wurden wiederum proportional der Quadratwurzel aus dem Gasdruck gefunden. Es scheint, als ob es sich hier um eine allgemeine Gesetzmässigkeit handelt. Vielleicht steht sie mit der bekannten Einatomigkeit der Metalle in ursächlichem Zusammenhang[2]).

Zum Schlusse möchten wir dankbar der uns von der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie gewährten Unterstützung gedenken.

[1]) Die Versuche werden später veröffentlicht werden.

[2]) Vgl. z. B. Jordis, Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 2241 (1908).

Leipzig, 22. April 1909.

Dissociationsisothermen des Schwefels zwischen 300 und 850°.

Von

G. Preuner und W. Schupp.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 7. 09.)

Die Untersuchungen über die Molekulargrösse des Schwefels aus der letzten Zeit beziehen sich auf den flüssigen Aggregatzustand desselben[1]). Über den gasförmigen Schwefel ist seit den Arbeiten von Bleier und Kohn[2]) und von Biltz und Preuner[3]) nichts wesentlich Neues bekannt geworden, obwohl alle frühern wie auch diese letzten Arbeiten keinen sichern Aufschluss über die beim Zerfall des Schwefeldampfes auftretenden Molekularstufen gaben. Aus der Arbeit von Bleier und Kohn, die sich nur auf Temperaturen bis 350° erstreckt, und die prinzipiell nicht einwandfrei ist, lässt sich nur folgern, dass die Molekulargrösse mit steigendem Druck und fallender Temperatur dem Wert S_8 zustrebt. Die von Biltz und Preuner festgelegte Isotherme für 448° hat Preuner[4]) mit dem Massenwirkungsgesetz in Einklang bringen können unter Annahme von vier Molekularstufen: S_8, S_6, S_4, S_2. Bei dieser Annahme sind drei Gleichgewichtskonstanten nötig. Sowie aber mehr als eine Konstante in der Rechnung auftritt, ist das Resultat nicht sicher beweisend, da dann unter verschiedenen Annahmen ein Zusammenfallen von berechneter und beobachteter Kurve nicht ausgeschlossen ist und, wie die vorliegende Arbeit ergeben hat, bei den Dissociationsisothermen des Schwefels tatsächlich stattfindet. Gut begründet sind die angenommenen Molekularstufen erst dann, wenn sie die Anwendung

---

[1]) A. Smith u. Mitarbeiter, Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 469 (1903); **52**, 602 (1905); **54**, 257 (1906); **57**, 685 (1906); **61**, 200, 209 (1907); A. Wigand, ebenda **63**, 273 (1908); **65**, 442 (1909); H. R. Kruyt, ebenda **64**, 513 (1908); **65**, 486 (1909); A. Borgo u. M. Amadori, Atti R. Accad. dei Lincei Roma **18**, I, 138.

[2]) Monatshefte f. Chemie **21**, 575 (1900).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 3 (1901).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 6 (1908).

des Massenwirkungsgesetzes auf eine grössere Zahl von Isothermen ermöglichen, und, wenn die Änderung der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur übereinstimmende Wärmetönungen mit Hilfe der Gleichung der Reaktionsisochore liefert.

Es kam uns also zunächst darauf an, möglichst zahlreiche Dichtebestimmungen des Schwefeldampfes in weiten Grenzen des Druckes und der Temperatur auszuführen.

Experimenteller Teil.

Die Ermittlung der Dampfdichte des Schwefels bei verschiedenen Drucken und Temperaturen bietet erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Die bisher einzige theoretisch einwandfreie Methode, die man anwenden konnte, ist die von Dumas, wie sie von verschiedenen Forschern für verminderte Drucke modifiziert worden ist. Diese Methode liegt auch der Arbeit von Biltz und Preuner zugrunde. Die Arbeitsweise war den Hilfsmitteln, welche damals zur Verfügung standen, geschickt angepasst, aber umständlich und zeitraubend, zur Herstellung einer ganzen Reihe von Isothermen also wenig geeignet.

Es wurde zunächst versucht, die Methode von Biltz und Preuner zweckentsprechend umzugestalten. Die bequeme Erhitzung auf verschiedene Temperaturen im elektrischen Röhrenofen hatte eine Schwierigkeit im Gefolge. Die Gefässe, in denen die Beobachtungen gemacht werden konnten, wurden klein, und es mussten daher bei kleinen Drucken und hohen Temperaturen sehr geringe Substanzmengen bestimmt werden. Hier konnte jedoch eine gasanalytische Methode benutzt werden[1]. Das Dumassche Gefäss mit der kondensierten Schwefelmenge wurde mit Sauerstoff von bekanntem Druck gefüllt und der Schwefel zu SO_2 verbrannt. Nach der Abkühlung wurde die schweflige Säure durch ein gemessenes Quantum Kalilauge absorbiert. Aus der Druckabnahme folgte die Schwefelmenge. Unter Berücksichtigung einiger Korrektionsgrössen gab diese Methode auch bei sehr geringen Mengen genaue Resultate wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 1.

Angewandte Schwefelmenge	Gefunden	Differenz
0·0128 g	0·0126 g	0·0002 g
0·0204 „	0·0205 „	0·0001 „
0·0203 „	0·0202 „	0·0001 „
0·0142 „	0·0137 „	0·0005 „
0·0059 „	0·0058 „	0·0001 „

[1]) Preuner, Chemiker-Zeitung **31**, 772 (1907).

Es sind hier zur Prüfung der Methode abgewogene Schwefelmengen in der angedeuteten Weise durch Gasanalyse ermittelt. Die Arbeitsweise blieb aber sehr umständlich, ebenso blieb die Ermittlung der Luftblase in den Dumasschen Gefässen eine nicht zu beseitigende Fehlerquelle. Als daher Abegg und Johnson[1]) in ihrer Arbeit über den Dampfdruck des Salmiaks ein von Ladenburg angegebenes Manometer mit druckempfindlicher Glasspirale mit Erfolg anwandten, beschlossen wir, Dichtebestimmungen des Schwefels in einem nach demselben Prinzip hergestellten Apparat zu versuchen. Der Apparat wurde von Heraeus nach unsern Angaben ganz aus Quarz angefertigt. Er war bis zu Temperaturen von 1300° brauchbar und hat sich ausgezeichnet bewährt.

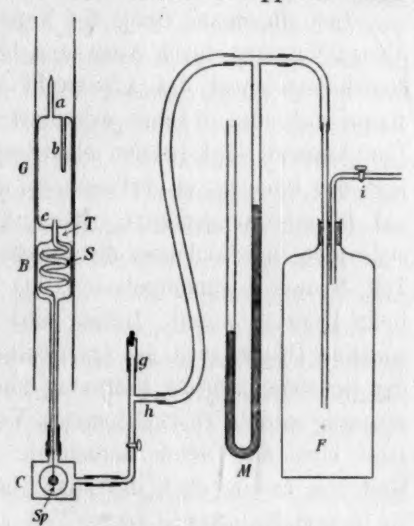


Fig. 1.

Das Verdampfungsgefäss *G* des Apparates mit Ansatzrohr *a* (Fig. 1) hat etwa 130 ccm Inhalt. Es steht in Verbindung mit dem Innern der druckempfindlichen Spirale *S*. Die Spirale ist aus sehr dünnem, plattgedrücktem Quarzglasrohr gefertigt und hat vier Windungen. Am geschlossenen Ende setzt sie sich fort in eine 35 cm lange Quarzstange von ungefähr 1 mm Dicke, die einen leichten Spiegel *Sp* trägt. Die Spirale und die Quarzstange sind umgeben von dem Mantelgefäss *B*, an dessen unterm, röhrenförmigem Teil ein aus Nickel gefertigtes Gefäss *C* gasdicht angeschlossen ist. Dieses Gefäss besitzt einen Rohransatz und eine gasdicht eingesetzte plane Glasplatte, hinter der sich der Spiegel befindet. Während des Versuches ist das Rohr *a* zugeschmolzen und *B* und *C* stehen durch das Ansatzrohr des Nickelgefässes in Verbindung mit einem Quecksilbermanometer *M*. Die in der Figur mit *b* und *c* bezeichneten Teile wurden bei einem zweiten Exemplar des Quarzapparates angebracht. Das kleine Rohr *c* verhindert, dass beim Kondensieren des Schwefeldampfes grössere Mengen in die Spirale fliessen, die diese beim Erstarren sprengen können. Auch ermöglicht das Rohr *c*, den Apparat zu Dampfdruckmessungen zu gebrauchen. Das unten geschlossene Rohr *b* von 5 mm lichter Weite dient zur Aufnahme

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61, 457** (1908).

eines Thermoelementes oder eines Platinwiderstandsthermometers. Der Apparat besteht also aus zwei vollkommen voneinander getrennten Teilen, dem Verdampfungsgefäss *G* mit Spirale und dem mit *C* und dem Manometer *M* verbundenen Teil *B*. Ein Druckunterschied in den Räumen *G* und *B* zeigt sich in der Verschiebung des Spiegels. Die „Nullage" des Spiegels (gleicher Druck innerhalb und ausserhalb der Spirale) wurde durch Fernrohrablesung festgestellt. Die Skala war 2 m vom Spiegel entfernt. Eine Druckdifferenz von 1 mm Quecksilber ergab dann noch die deutliche Verschiebung von einem halben Skalenteil.

Der allgemeine Gang der Versuche ist folgender. In das Gefäss *G*, dessen Volumen durch Auswägen bestimmt ist, wird die gewogene Substanzmenge durch das Ansatzrohr *a* hineingebracht. Dann wird dieser Raum auf etwa 0·1 mm evakuiert und das Ansatzrohr zugeschmolzen. Der Apparat wird in den elektrischen Ofen eingebaut. Um die Nullage des Spiegels zu bekommen, wird nun das Mantelgefäss ebenfalls auf 0·1 mm ausgepumpt. Beim Erhitzen dreht der Druck des entstehenden Schwefelgases die Spirale auf. Es wird so viel Luft in den Teil *B* und *C* hineingelassen, bis der Spiegel wieder seine ursprüngliche Lage einnimmt. Dieser, jetzt auf beiden Seiten der Spirale herrschende Druck wird am Quecksilbermanometer abgelesen[1]). Damit ist der Schwefelgasdruck bestimmt, und da auch Temperatur (Temperaturmessung mittels Thermoelement), Volumen, Substanzmenge bekannt sind, lässt sich die Dichte berechnen. Man steigert nun die Temperatur, liest von neuem nach der angegebenen Weise den Druck ab und kann so in verhältnismässig kurzer Zeit mit einer Substanzmenge eine grosse Anzahl Gasdichten bei verschiedenen Temperaturen erhalten.

Die Beobachtungen erstrecken sich auf neun Temperaturen zwischen 300 und 850° und auf Drucke zwischen etwa 20 und 1300 mm.

Über die Ausführung der Versuche sei folgendes erwähnt.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der Nullage des Spiegels von der Temperatur ermittelt. Der geringe Ausdehnungskoeffizient des Quarzes bewirkt, dass die Drehung des mit der Quarzspirale verbundenen Spiegels bei Temperaturerhöhung nur sehr gering ist. In einem Temperaturintervall von 800° betrug die Verschiebung der Nullage nur 10 mm, bei einem Abstand zwischen Skala und Spiegel von 2 m. Diese Temperaturabhängigkeit wurde durch zahlreiche Versuche festgestellt und in einer Tabelle zusammengefasst. Sie blieb auch, nachdem die Spirale oft und lange höhern Temperaturen ausgesetzt war, im allgemeinen

[1]) Vgl. Abegg und Johnson, loc. cit.

konstant, wie mehrfache Kontrollbeobachtungen ergaben. Nur zuweilen zeigten sich kleine Abweichungen. Diese sind darauf zurückzuführen, dass der elektrische Ofen, in dem der Apparat montiert war, bei Temperaturerhöhung kleinen Lageveränderungen unterlag. Die erwähnten Abweichungen von der Tabelle waren aber so gering, dass sie für die meisten Versuche gänzlich belanglos blieben. Nur die Dichtebestimmungen bei sehr geringen Drucken (unter 20 mm) wurden hierdurch weniger zuverlässig.

Die Erhitzung geschah in einem Platinfolieofen von 60 cm Länge und 4 cm Durchmesser. Der Quarzapparat passte, nachdem er mit Asbestpapier umwickelt war, in das Ofenrohr gerade hinein. Da der Teil des Apparates, der konstante Temperatur haben musste, Gefäss *G* mit Ansatzrohr *a* und Spirale, nur etwa 30 cm lang war, ragte das erhitzte Ofenrohr 15 cm auf jeder Seite über diesen Teil hinaus. Obwohl die Dichtebestimmungen durch Vergrösserung des Verdampfungsraumes erleichtert worden wären, waren die angegebenen Masse gewählt worden, da die Temperatur im Heizrohr der Platinfolieöfen von der Mitte nach beiden Seiten mehr oder weniger, je nach den Versuchsbedingungen abnimmt. Bei unserer Anordnung lag noch bei einer Temperatur von 1000° in dem 30 cm langen mittlern Teil des Ofens, auf den es ankam, der grösste Temperaturunterschied unter 4°. Das senkrecht stehende Ofenrohr war, um Luftströmungen zu verhindern, mit Asbestwolle lose vollgestopft.

Die Temperatur wurde mit einem von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichten Thermoelement aus Platin-Platinrhodium gemessen. Die E. K. des Elementes bei verschiedenen Temperaturen wurde zunächst nach der Kompensationsmethode bestimmt und mit dem Ausschlag eines Millivoltmeters mit Temperaturskala verglichen. Dann diente das Millivoltmeter mit der korrigierten Skala direkt zur Messung. Die Verbindungsstelle der Drähte des Elementes befand sich bei *T* (Fig. 1) oder, im zweiten Quarzapparat, im Rohre *b*. Bei einigen Versuchen wurde auch ein auf Quarz gewickeltes Platinwiderstandsthermometer angewandt. Die Wheatstonesche Brückenkombination wurde aus zwei Stöpselrheostaten und dem erwähnten Millivoltmeter zusammengestellt. Das Widerstandsthermometer konnte nur bei dem mit dem Rohr *b* versehenen Quarzapparat benutzt werden. Bei allen Dichtebestimmungen wurde die konstante Einstellung der Temperatur sorgfältig abgewartet. Die Konstanz zeigte sich namentlich daran, dass der Schwefelgasdruck während mehrerer Minuten unverändert blieb.

Evakuiert wurde der Apparat mit Hilfe einer elektrisch angetrie-

benen Ölpumpe, die in kurzer Zeit ein Vakuum von 0·1 bis 0·2 mm Quecksilberdruck herzustellen gestattete. Die bei diesem geringen Druck zurückbleibenden Luftmengen kommen als Fehlerquellen nicht in Betracht. Der Druck wurde abgelesen mit Hilfe eines Manometers für Drucke bis zu 0·01 mm nach Mac Leod. Das Auspumpen und Zuschmelzen des evakuierten Apparates erforderte einige Vorsichtsmassregeln. Damit die Spirale nicht dem einseitigen Druck einer Atmosphäre längere Zeit ausgesetzt wurde, durfte das Gefäss *G* nicht allein evakuiert werden. Es wurde daher das Rohr *g* des T-Stückes (Fig. 1) mittels Druckschlauch mit dem Ansatzrohr *a* verbunden und bei *h* die Pumpe angeschlossen, so dass ausserhalb und innerhalb der Spirale während des Auspumpens stets gleicher Druck herrschte. (In der Fig. 1 ist der Apparat schon in den Ofen montiert gedacht und an das Manometer angeschlossen; das Rohr *a* ist abgeschmolzen.) Um das Zuschmelzen des evakuierten Apparates zu ermöglichen, wurde vor dem Auspumpen das Rohr *a* im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse an einer Stelle zu einer Kapillare ausgezogen. Da Quarzglas bei hoher Temperatur für Wasserstoff durchlässig ist, lag die Möglichkeit vor, dass in das evakuierte Quarzgefäss während des Zuschmelzens mit der Leuchtgas-Sauerstoffflamme geringe Gasmengen eindrangen. Zur Prüfung wurde an ein Glasgefäss ein Quarzrohr mittels Schlauch gasdicht angeschlossen und das Rohr in derselben Weise evakuiert und abgeschmolzen, wie es beim Quarzapparat geschah. Beim Öffnen unter Quecksilber ergab sich keine bemerkbare Luftblase.

Der Druck wurde bei den Dichtebestimmungen mit Hilfe der Spirale, wie erörtert, gemessen. Das Quecksilbermanometer war in der in Fig. 1 ersichtlichen Weise mit dem Nickelgefäss *C* verbunden. Die zehn Liter haltende Flasche *F* diente als Puffer für feinere Druckregulierung; sie war bei dem mit Hahn versehenen Rohre *i* entweder mit einer Saugpumpe oder einer Sauerstoffbombe verbunden, je nachdem der Gasdruck des Schwefels, der sich beim Erhitzen des evakuierten, mit Schwefel beschickten Quarzapparates herstellte, kleiner oder grösser als der Atmosphärendruck war. Bei tiefen Temperaturen entstand zunächst gesättigter Dampf. Der Dampfdruck bei 200, 250 und 300° wurde zur Kontrolle der Nullpunktstabelle benutzt, indem die gemessenen Tensionen (siehe Tabelle 1) mit den Werten, welche Matthies[1]) und Bodenstein[2]) angeben, verglichen wurden. Je grösser die angewandte Substanzmenge war, desto höher lag natürlich die Temperatur, bei der Gasdichtebestimmungen ausgeführt werden konnten. Der Übergang von

[1]) Phys. Zeitschr. **7**, 395.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 118 (1899).

gesättigtem Schwefeldampf in den eigentlichen Gaszustand war immer daran zu erkennen, dass die rapide Zunahme des Druckes bei Temperatursteigerung aufhörte.

Der Schwefel, der für die Bestimmungen diente, war von Merck bezogen und in einem von Biltz angegebenen Destillationsapparat[1]) im Vakuum sechsmal destilliert. Es wurde entweder direkt in kleinen Stücken oder in Quarzeimerchen eingeschmolzen in den Verdampfungsraum gebracht. Eine bestimmte Substanzmenge diente, wie auseinandergesetzt, jedesmal zu einer Serie von Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen.

Nach jeder Versuchsserie musste der Apparat beim Ansatzrohr aufgebrochen werden, damit die alte Substanzmenge durch neue ersetzt werden konnte. Die Entfernung des Schwefels aus dem Quarzgefäss und der Spirale geschah rasch durch Erhitzen unter Einleiten von CO_2. Das Aufbrechen des Ansatzrohres machte es nach jedem Versuch nötig, an der Bruchstelle ein neues Quarzrohr anzuschmelzen, was nach einiger Übung mittels eines Leuchtgas-Sauerstoffgebläses leicht gelang.

Resultate.

Wir erhielten bei der im experimentellen Teil erörterten Arbeitsweise eine Reihe von Versuchsserien. Bei jeder einzelnen Serie ist Substanzmenge und Volumen konstant, während Druck und Temperatur variieren. In den Resultaten, wie sie in der Tabelle 3 vorliegen, ist ausser dem bei einer bestimmten Temperatur beobachteten Druck noch die daraus berechnete mittlere Atomzahl ν im Schwefelmolekül angegeben. Diese Grösse ν ist besonders für die spätere Rechnung geeignet. Die Berechnung von ν erfolgt nach der Gasgleichung:

$$Av = \frac{m}{\nu \,.\, 32{\cdot}06} RT,$$

wo A der gemessene Druck in Millimetern Quecksilber, v das Volumen des Apparates in Litern, m die Substanzmenge in Grammen und T die absolute Temperatur ist. Die Gaskonstante R ist bei den gewählten Einheiten des Druckes und Volumens gleich 62·4. Der Quotient $\frac{m}{\nu \,.\, 32{\cdot}06}$ ist diejenige Zahl der Mole eines idealen Gases, welche in dem Volumen v bei der Temperatur T den Druck A ergeben würde. Für undissociierten Schwefel, also achtatomigen, wird ν beispielsweise gleich 8. Die Zahl ν stellt übrigens zufälligerweise auch die reduzierte, auf Sauerstoff bezogene Dichte dar, weil das Molekulargewicht des Sauerstoffes 32 ist und mit dem Atomgewicht des Schwefels 32·06 fast genau übereinstimmt.

[1]) Biltz und Preuner, loc. cit.

Als Beleg für die Brauchbarkeit der angewandten Methode seien einige Dichtebestimmungen von Quecksilberdampf ($\nu = 1$) angeführt.

Tabelle 2.

Versuch 1. Substanzmenge = 0·1041 g, Volumen = 0·1282 l			Versuch 2. Substanzmenge = 0·0289 g, Volumen = 0·1280 l		
Temp.	A mm	ν	Temp.	A mm	ν
300°	149	0·976	260°	38	0·988
400	174	0·980	300	40·5	0·999
450	187	0·978	408	47·5	0·998
			450	51·0	1·000

Die Versuchsfehler übersteigen also in keinem Fall 2½ %.

In der folgenden Tabelle sind die für den Schwefel erhaltenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 3.

Temp.	1 m = 0·00425 g v = 0·1279 l		2 m = 0·00605 g v = 0·1279 l		3 m = 0·0093 g v = 0·1414 l	
	A mm	ν	A mm	ν	A mm	ν
200°	(2)[1]		(2)		(2)	
250	4·5	6·8	6·5	7·4	9	7·43
300	5	6·7	7·5	7·03	10·5	6·98
350	6	6·1	9	6·37	12	6·64
400	8	4·9	11·5	5·38	15	5·74
450	12	3·6	17	3·91	21	4·4
500	18	2·5	25	2·85	31·5	3·14
550	23	2·1	35	2·18	45·5	2·36
600	25·5	1·99	40	2·00	54	2·07
650	28	1·95	43·5	1·95	59	2·60
850	35·5	1·85	54·5	1·9	74	1·94
950	40	1·8			81	1·92
1020					85	1·94

Temp.	4 m = 0·0110 g v = 0·1280 l		5 m = 0·0233 g v = 0·1281 l		6 m = 0·0448 g v = 0·1416 l	
200°	(2)		(2)		(2)	
250	(12)	(7·3)	(12)		(12)	
300	13·5	7·09	28·5	7·12	(49)	(7·2)
350	15·5	6·72	32	6·89	55	6·97
400	19·5	5·77	38	6·27	64	6·47
450	26·5	4·56	48·5	5·28	79	5·64
500	38·5	3·36	67	4·08	104	4·57
550	56·5	2·43	98·5	2·96	147	3·45
600	69·5	2·1	131	2·35	198	2·72
650	77·5	1·99	151	2·16	249	2·28
850	98·5	1·91	198	2·01	344	2·01
950					377	2·00
1020					398	1·99

[1]) Die in Klammer gesetzten Zahlen beziehen sich auf gesättigten Dampf.

Temp.	7 $m = 0{\cdot}0600$ g $v = 0{\cdot}1286$ l		8 $m = 0{\cdot}0896$ g $v = 0{\cdot}1281$ l		9 $m = 0{\cdot}1793$ g $v = 0{\cdot}1281$ l	
	A mm	ν	A mm	ν	A mm	ν
200°	(2)		(2)		(2)	
250	(12·5)		—		—	
300	(49)		—		(49)	
350	81	7·03	121	7·03	—	
400	93	6·58	139·5	6·57	271	6·78
450	110	5·96	165	5·97	316	6·32
500	140	5·01	205·5	5·12	375	5·64
550	193	3·87	273	4·10	473	4·76
600	266	2·98	371	3·20	619	3·85
650	349	2·39	488	2·58	820	3·07
850	502	2·03	750	2·04		

Temp.	10 $m = 0{\cdot}2390$ g $v = 0{\cdot}1278$ l		11 $m = 0{\cdot}3514$ g $v = 0{\cdot}1415$ l		12 $m = 0{\cdot}4668$ g $v = 0{\cdot}1415$ l		13 $m = 0{\cdot}4624$ g $v = 0{\cdot}1280$ l	
	A mm	ν	A mm	ν	A mm	ν	A mm	ν
200°	(2)		(2)		(2)			
250	—		(12)		(12)			
300	(49)		(48)		(49)		(49)	
350	—		—		—		—	
400	357	6·84	—		—		—	
450	409	6·42	530	6·59	648	6·78	753	6·75
500	484	5·80	617	6·05	790	6·28	871	6·24
550	604	4·95	752	5·28	945	5·59	1045	5·54
600	779	4·07	954	4·42	1182	4·74	1315	4·67
650	1031	3·25						

Trägt man in einem Koordinatensystem auf der Abszisse den Gesamtdruck A, auf der Ordinate die zugehörigen Werte ν auf und verbindet die zu ein und derselben Temperatur gehörenden Punkte, so erhält man für jede Temperatur eine Kurve, die für jeden beliebigen Druck die mittlere Atomzahl im Molekül angibt. In Fig. 2 sind die Kurven gezeichnet, welche später durch Rechnung erhalten wurden (vgl. den theoretischen Teil). Die experimentell ermittelten, fast identischen Isothermen sind durch die Verbindung der Kreuzchen, welche die beobachteten Werte darstellen, gegeben. Eine Auswahl unter den erhaltenen Resultaten ist nicht getroffen worden. Fast alle Beobachtungen ordnen sich in die Kurven ein und erweisen damit die Genauigkeit der Messungen.

Vergleicht man die Resultate mit den Zahlen, welche frühere Forscher fanden, so sieht man, dass bei Atmosphärendruck die Werte ziemlich übereinstimmen. Auffällig ist der Unterschied zwischen der von

Biltz und Preuner bei 450° aufgestellten Isotherme und der, die wir bei dieser Temperatur erhielten. Die Dichten bei der Biltz-Preunerschen Arbeit sind durchweg zu hoch, während der allgemeine Charakter der Kurve mit der unserigen völlig übereinstimmt, also ungefähr einer unserer Kurven bei tieferer Temperatur entsprechen würde. Die verschiedenen Faktoren, welche fehlerhaft beobachtet sein können, sind Masse, Druck, Volumen und Temperatur. Der sorgfältigen Bestimmung von Masse und Druck kann entschieden kein erheblicher Fehler anhaften. Bei der Bestimmung des Volumens kommt die Luftblase in Betracht. Es musste in der erwähnten Arbeit das Dumassche Gefäss unter Wasser geöffnet werden, da die kondensierte Schwefelmenge analytisch festgestellt werden sollte. Eine derartige Bestimmung der Luftblase ist nicht einwandfrei. Doch können die hierdurch bedingten Fehler die Abweichungen nicht erklären. Es ist wahrscheinlich, dass die Temperatur unterhalb von 448° lag. Die Dumasschen Gefässe wurden im Dampfe von siedendem Schwefel erhitzt. Um möglichst alle Luft aus den Gefässen zu vertreiben, brachten Biltz und Preuner grössere Schwefelmengen in diese hinein. Dieser Schwefel wurde verdampft, indem der Druck rasch auf den gewünschten Wert erniedrigt wurde. Nach der Verdampfung wurde schnell abgeschmolzen. In diesem raschen Arbeiten, welches anderseits für die Versuche nötig war, ist wohl die Fehlerquelle zu suchen. Es brauchte die zugeführte Wärme nicht zu genügen, um die durch rapide Verdampfung bei vermindertem Druck verbrauchte Wärmemenge im Innern des Gefässes zu ersetzen. So trat eine mehr oder minder erhebliche Temperaturabnahme ein. Wenn die Temperatur beim Abschmelzen des Gefässes noch nicht den alten Wert erreicht hatte, mussten die Dichten zu hoch gefunden werden. Wir haben einen entsprechenden Versuch im elektrischen Röhrenofen gemacht. Ein Gefäss von etwa 100 ccm Inhalt, mit 20 g Schwefel gefüllt, wurde in die Mitte des Ofens gebracht und auf 440° erhitzt. Die Temperatur wurde hier mit einem Platinwiderstandsthermometer gemessen, das direkt in das erhitzte Gefäss eintauchte. Es wurde gewartet, bis bei der angewandten Stromstärke im Ofen nur ein ganz schwaches Steigen der Temperatur in ca. 10 Minuten zu bemerken war. Darauf wurde die Schwefelmenge rasch verdampft, indem das Gefäss unter verminderten Druck gebracht wurde. Es trat während der Verdampfung, die etwa zwei Minuten währte, eine Temperaturabnahme von etwa 100° ein. Auch fünf Minuten nach der Verdampfung war die alte Temperatur noch nicht wieder erreicht.

Die Bleier-Kohnschen Resultate, die sich nur auf Temperaturen

unter 350° und demnach kleine Drucke beziehen, stehen mit den unserigen einigermassen in Einklang. Man kann eine bessere Übereinstimmung erzielen, indem man diese Kurven parallel mit sich selbst verschiebt. Es liegt dies in der Methode begründet, welche die relativen Werte angenähert richtig gibt, auf die absoluten Werte aber keinen sichern Schluss zulässt. Letzteres zeigt sich auch darin, dass Bleier und Kohn noch Dichtebestimmungen angeben bei Drucken, welche den Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur übersteigen (hierauf machen auch Ruff und Graf[1]) aufmerksam).

Theoretischer Teil.

Es handelt sich zunächst darum, auf die in den Tabellen vorliegenden Resultate und die nach diesen hergestellten Isothermen (vgl. S. 137) das Massenwirkungsgesetz anzuwenden. Das Gesamtbild der Kurvenschar macht es unzweifelhaft, dass hier Gleichgewichtszustände vorliegen, die Berechnung der Konstanten bot aber Schwierigkeiten. Aus frühern Arbeiten[2]) geht hervor, dass als höchste Molekularstufe des gasförmigen Schwefels S_8 anzusehen ist. Es steht dies auch im Einklang mit ältern und neuesten Untersuchungen[3]) über den flüssigen und gelösten Schwefel, in denen S_8 ebenfalls als höchste Stufe angenommen wird. Auch die Molekularstufe S_2 bei Temperaturen über 800° dürfte als sicher gelten. Die für S_2 stimmenden Dichtewerte können nicht auf eine Mischung grösserer Schwefelmoleküle mit S_1 zurückgeführt werden, was von vornherein nicht ganz ausgeschlossen erscheint. Unsere Isotherme bei 850° verläuft im Abstande für S_2 fast parallel zur Abszissenachse. Wäre S_2 nur der scheinbare Mittelwert eines Gemisches, so müsste stärkere Druckabhängigkeit vorliegen. Mit S_2 zusammen kann der einatomige Schwefel, den Nernst bei 2000° nachgewiesen hat, in dem hier untersuchten Temperaturintervall nur bei ganz niedrigen Drucken in Frage kommen, wie ebenfalls die Isotherme für 850° zeigt.

Es ist also zuerst zu untersuchen, ob die Annahme $S_8 = 4 S_2$ genügt, oder ob noch andere dazwischenliegende Molekularstufen vorhanden sind. Im letztern wahrscheinlichen Falle liegt stufenweise Dissociation vor.

Es werden folgende Bezeichnungen für die Partialdrucke der ver-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4200 (1907).

[2]) Eine Zusammenstellung findet sich bei Biltz: Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie d. Wissenschaften in Wien, math.-naturw. Klasse 110, Abt. IIb, Mai 1901.

[3]) Vgl. die Bemerkungen über den flüssigen Schwefel.

schiedenen Molekulargrössen des Schwefels, über deren Vorhandensein zunächst noch nichts bekannt ist, gewählt:

Partialdruck von $S_8 = \Pi$ Partialdruck von $S_4 = b$
„ „ $S_6 = \pi$ „ „ $S_2 = p$.

Der Gesamtdruck wurde mit A bezeichnet.

Die Prüfung auf den Zerfall $S_8 = 4S_2$ für irgend eine der Kurven ist sehr einfach. In einem beliebigen Punkte der Isotherme sei der Gesamtdruck A_1. Es gilt die Beziehung:

$$\Pi_1 + p_1 = A_1, \tag{1}$$

wenn Π_1 und p_1 die zu dem Drucke A_1 gehörigen Partialdrucke sind. Nach den Gasgesetzen hat man weiter die Gleichung:

$$A_1 v = \frac{m}{\nu_1 . 32} RT, \tag{2}$$

worin m die Gesamtmasse des im Volumen v beim Druck A_1 und der absoluten Temperatur T vorhandenen Schwefels ist. Die Grösse ν_1 ist die bei dem Druck A_1 durch das Experiment bestimmte mittlere Atomzahl im Molekül (vgl. experimentellen Teil). Ferner gelten die Gleichungen:

$$\Pi_1 v = \frac{m_1}{8 . 32} RT,$$

$$p_1 v = \frac{m_2}{2 . 32} RT,$$

wo m_1 und m_2 die Massen von S_8, bzw. S_2 sind. Die Addition der beiden letzten Gleichungen ergibt:

$$(8\Pi_1 + 2p_1)\, v = \frac{m_1 + m_2}{32} \cdot RT. \tag{3}$$

Durch Division von (2) und (3) erhält man, da $m_1 + m_2 = m$ ist:

$$8\Pi_1 + 2p_1 = \nu_1 A_1 \,{}^{1)}. \tag{4}$$

Durch Gleichung (1) und (4) sind die Partialdrucke Π_1 und p_1 bestimmt. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt die Beziehung: $K = \frac{p_1^4}{\Pi_1}$.

Man kann also hier wie bei jeder einfachen Dissociation, gleichgültig, ob die Moleküle in gleichartige oder verschiedenartige Teilstücke

---

[1]) Diese Gleichung, in der, wie man sieht, die Partialdrucke stets multipliziert sind mit der Atomzahl im Molekül des betreffenden Gases, empfiehlt sich für die komplizierten Fälle der vorliegenden Rechnung und wurde aus diesem Grunde abgeleitet. In dem einfachen Falle $S_8 = 4S_2$ ist natürlich die Rechnung mit Hilfe des Dissociationsgrades ebenso leicht in bekannter Weise auszuführen.

zerfallen, die Gleichgewichtskonstante K mit Hilfe einer Beobachtung ermitteln. Führt man diese Rechnung für mehrere Punkte der Isothermen aus, so ergeben sich bei keiner Kurve konstante Werte für K.

Da die Gleichung $S_8 = 4S_2$ zur Erklärung der Beobachtungen nicht ausreicht, muss stufenweise Dissociation vorliegen. Dadurch kompliziert sich aber die Rechnung in hohem Grade.

Es werde der naheliegende Fall:

$$S_8 = 2S_4,$$
$$S_4 = 2S_2$$

angenommen. Es sind jetzt zwei Gleichgewichtsbedingungen vorhanden und demnach zwei Gleichgewichtskonstanten zu berechnen, was nur durch Benutzung zweier Punkte einer Isotherme möglich ist. Man hat, entsprechend den Gleichungen (1) und (4) für zwei Punkte einer Isotherme mit den Werten A_1, v_1 und A_2, v_2 die Beziehungen:

$$\Pi_1 + b_1 + p_1 = A_1,$$
$$\Pi_2 + b_2 + p_2 = A_2$$

und:

$$8\Pi_1 + 4b_1 + 2p_1 = v_1 A_1,$$
$$8\Pi_2 + 4b_2 + 2p_2 = v_2 A_2.$$

Ausserdem ergibt das Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{b_1^2}{\Pi_1} = \frac{b_2^2}{\Pi_2},$$
$$H = \frac{p_1^2}{b_1} = \frac{p_2^2}{b_2}.$$

Die Kombination der obigen Gleichungen zur Berechnung der unbekannten Partialdrucke führte schon bei diesem einfachsten stufenweisen Zerfall zu Gleichungen so hohen Grades, dass die Rechnung sich nur mit Hilfe eines sehr umständlichen Näherungsverfahrens[1]) durchführen liess. Es zeigte sich, dass die über 500° hinausliegenden Isothermen einigermassen mit der Annahme von S_8, S_4, S_2 in Einklang zu bringen waren, die tiefer als 500° liegenden dagegen gar nicht. Man sieht hieraus, dass eine einzige Isotherme keinen Schluss auf die Molekulargrösse des Schwefelgases erlaubt.

Der langsame Fall der Kurven unter 500° verlangt neben S_8 und S_2 eine grössere Molekularstufe als S_4. Bei einer Annahme von S_8, S_6, S_4, S_2 werden die Verhältnisse noch viel komplizierter, da nun die Gleichungen für drei Punkte je einer Kurve zu kombinieren und drei

[1]) Vgl. Preuner, loc. cit.

Konstanten zu bestimmen sind. Soweit die Rechnung durchgeführt werden konnte, machte sie die gleichzeitige Existenz obiger vier Molekulargrössen unwahrscheinlich. Dabei ist zu bemerken, dass eine Steigerung der Konstantenzahl ein Zusammenfallen der berechneten und beobachteten Kurven schliesslich ermöglichen muss.

Die Molekularstufen S_7 und S_5 wurden nicht berücksichtigt. Es bleibt also die Annahme S_8, S_6, S_2 eine Annahme, die bekanntlich schon Riecke machte. Doch sind die Rechnungen von Riecke nicht beweisend, da sich in die Gleichungen, die er zugrunde legt, ein Versehen eingeschlichen hat[1]). Auch stand ihm nur unzureichendes experimentelles Material zur Verfügung.

Man hat die Gleichungen:

$$\Pi + \pi + p = A,\quad 8\Pi + 6\pi + 2p = \nu A,\quad \frac{\pi^4}{\Pi^3} = K,\quad \frac{p^3}{\pi} = H$$

für zwei Punkte der Isotherme anzuwenden. K und H sind die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen:

$$3S_8 = 4S_6$$

und:

$$S_6 = 3S_2.$$

Die Rechnung war nach der Näherungsmethode, die bei der Annahme S_8, S_4, S_2 benutzt wurde, ausserordentlich langwierig. Wir gelangten schliesslich auf verhältnismässig einfachem Wege zum Ziel. Das Bild der Kurven bei 300 und 350° liess vermuten, dass hier nur bei sehr niedrigen Drucken grössere Mengen S_2 vorhanden sind. Es wurden daher die Moleküle S_2 bei höhern Drucken nicht berücksichtigt und die Gleichgewichtskonstanten für die Dissociation $3S_8 = 4S_6$ in der einfachen Weise berechnet, wie es für den Zerfall $S_8 = 4S_2$ auseinandergesetzt wurde. Wir erhielten auch in der Tat bei verschiedenen Drucken recht gut miteinander übereinstimmende Werte von K_{300} und K_{350}, den beiden Konstanten $\frac{\pi^4}{\Pi^3}$ für die 300- und 350°-Isotherme. Die Mittelwerte beider Konstanten waren:

$$K_{300} = 4,$$
$$K_{350} = 34.$$

(Die Drucke sind in Millimetern Quecksilber in Rechnung gezogen.) Die beiden Konstanten müssen nun durch die Gleichung der Reaktionsisochore verknüpft sein:

---

[1]) Preuner, loc. cit.

$$\log \frac{K_{350}}{K_{300}} \cdot \frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1 \cdot (T_2 - T_1)}{4{\cdot}57\, T_1 \cdot T_2}.$$

In dieser Gleichung sind Q_1 die bei der Reaktion $4 S_6 = 3 S_8$ entwickelte Wärmemenge, T_1 und T_2 die absoluten Temperaturen $(300 + 273)$ und $(350 + 273)$. $\frac{K_{350}}{K_{300}} \cdot \frac{T_1}{T_2}$ stellt den Quotienten der Gleichgewichtskonstanten für Konzentrationen vor.

Aus obiger Gleichung ergibt sich die Dissociationswärme Q_1 (ohne äussere Arbeit) zu 29300 kal. Mit Hilfe dieser Wärmetönung und K_{350} wurden die entsprechenden Konstanten K für die andern Isothermen berechnet. Bei den höhern Temperaturen kommt die zweite Konstante H für die Reaktion $S_6 = 3 S_2$ in Betracht. Die Ermittlung dieser Grösse war jedoch, nachdem einmal die Konstanten K angenähert bestimmt waren, wesentlich erleichtert. Es wurde dabei nach folgender Methode verfahren. Wir wählten für den Partialdruck von S_6 einen beliebigen Wert π, der natürlich kleiner als der grösste beobachtete Gesamtdruck sein muss. Der Druck Π war dann, da K bekannt, gegeben durch Gleichung $\Pi = \sqrt[3]{\frac{\pi^4}{K}}$. Diese Drucke Π und π mussten bei irgend einem zunächst unbekannten Druck A vorhanden sein. Nun hat man die Gleichungen:

$$\Pi + \pi + p = A, \tag{5}$$

$$8\Pi + 6\pi + 2p = \nu A, \tag{6}$$

wo ν der Wert der mittlern Atomzahl im Molekül ist, der zum Druck A gehört. Es wurden für p nacheinander verschiedene Zahlen in Gleichung (5) und (6) eingesetzt; dadurch entstanden verschiedene zusammengehörige Werte von A und ν. Wir variierten p so lange, bis die mittlere Atomzahl ν, welche sich nach Gleichung (6) für den nach Gleichung (5) berechneten Druck A ergab, denselben Wert hatte, welchen die nach den Beobachtungen gezeichnete Isotherme bei diesem Druck A angibt. Damit war der Druck p ermittelt, der zu dem willkürlich gewählten π-Druck gehört, und durch die Beziehung: $H = \frac{p^3}{\pi}$ die Gleichgewichtskonstante H. Indem wir von verschiedenen Werten für π ausgingen, erhielten wir auf diese Weise für mehrere Punkte einer Isotherme die Werte von H. Letztere zeigten schon bei dieser Näherungsrechnung auf allen Kurven eine gute Konstanz. Die Rechnung wurde noch dadurch erleichtert, dass die Gleichung der

Reaktionsisochore wiederum Anwendung fand. Es war ja, nachdem die Konstanten H für zwei Isothermen ermittelt waren, die Wärmetönung der Reaktion $S_6 = 3\,S_2$ gegeben. Diese Wärmetönung wurde aus H_{400} und H_{500} zu 64000 kal. gefunden. Mittels dieser Zahl und einer der beiden Konstanten waren die entsprechenden Konstanten der übrigen sieben Isothermen zu berechnen. Es ist hervorzuheben, dass die so berechneten Konstanten mit denen, die nach der ersten Methode erhalten waren, verhältnismässig gut übereinstimmten.

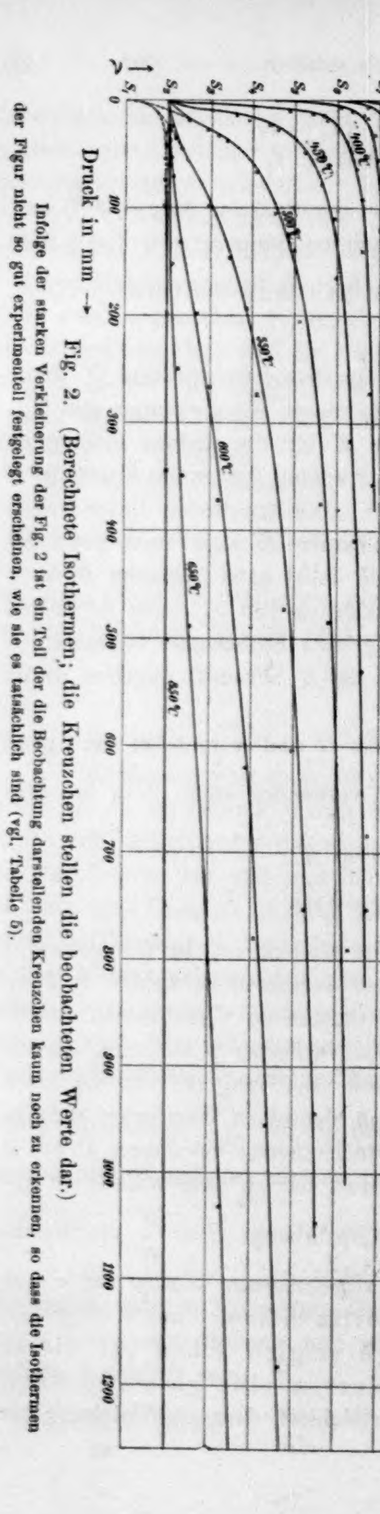


Fig. 2. (Berechnete Isothermen; die Kreuzchen stellen die beobachteten Werte dar.)

Infolge der starken Verkleinerung der Fig. 2 ist ein Teil der die Beobachtung darstellenden Kreuzchen kaum noch zu erkennen, so dass die Isothermen der Figur nicht so gut experimentell festgelegt erscheinen, wie sie es tatsächlich sind (vgl. Tabelle 5).

Die durch die angegebenen Näherungsmethoden ermittelten Werte der Konstanten H und K liessen sich nun leicht so gegeneinander abgleichen, dass sie mit der Gleichung der Reaktionsisotherme sowohl wie der Reaktionsisochore recht genau im Einklang stehen.

In der Tabelle 4 sind in der 2. und 3. Kolumne diese endgültigen Werte der Konstanten H und K angeführt. In der 4. Kolumne sind noch die Gleichgewichtskonstanten L für den Zerfall $S_8 = 4\,S_2$ angegeben. Die Werte von L ergeben sich nach dem Massenwirkungsgesetz durch die Gleichung:

$$L = \frac{p^4}{\Pi} =$$

$$= \sqrt[3]{\frac{\pi^4}{\Pi^3}\cdot\left(\frac{p^3}{\pi}\right)^4} =$$

$$= \sqrt[3]{KH^4}.$$

Tabelle 4.

Temp.	$K = \frac{\pi^4}{\Pi^3}$	$H = \frac{p^3}{\pi}$	$L = \frac{p^4}{\pi}$
250	0·285	—	
300	3·6	0·00034	$3{\cdot}64 . 10^{-5}$
350	31	0·037	$3{\cdot}80 . 10^{-2}$
400	200	2	$1{\cdot}47 . 10^{1}$
450	1000	70	$2{\cdot}88 \cdot 10^{3}$
500	4000	1350	$2{\cdot}37 \cdot 10^{5}$
550	14000	18000	$1{\cdot}14 \cdot 10^{7}$
600	40000	170000	$3{\cdot}22 . 10^{8}$
650	100000	1350000	$6{\cdot}93 . 10^{9}$
850	2000000	900000000	$1{\cdot}10 . 10^{14}$

Nach diesen Konstanten H und K sind die ν-Werte der Tabelle 5 und die Kurven der Fig. 2 berechnet; letztere wurden, soweit es angängig war, bis zum Druck des gesättigten Dampfes gezeichnet.

Tabelle 5.

A mm	ν beob.	ν ber.	Differenz	A mm	ν beob.	ν ber.	Differenz
	300°-Isotherme				350°-Isotherme		
7·5	7·03	6·95	+ 0·08	9	6·37	6·40	— 0·03
10·5	6·98	7·02	— 0·04	12	6·64	6·53	+ 0·11
13·5	7·09	7·05	+ 0·04	15·5	6·72	6·63	+ 0·09
28·5	7·12	7·17	— 0·05	32	6·89	6·81	+ 0·08
48	7·2	7·25	— 0·05	55	6·97	6·90	+ 0·07
				81	7·03	6·98	+ 0·05
				121	7·03	7·05	— 0·02
	400°-Isotherme				450°-Isotherme		
8	4·9	5·0	— 0·10	12	3·6	3·75	— 0·15
11·5	5·38	5·5	— 0·12	17	3·91	4·15	— 0·24
15	5·74	5·75	— 0·01	21	4·4	4·45	— 0·05
19·5	5·77	5·88	— 0·11	26·5	4·56	4·70	— 0·14
38	6·27	6·20	+ 0·07	48·5	5·28	5·28	0
64	6·47	6·43	+ 0·04	79	5·64	5·65	— 0·01
93	6·58	6·57	+ 0·01	110	5·96	5·88	+ 0·08
139·5	6·57	6·66	— 0·09	165	5·97	6·09	— 0·12
271	6·78	6·80	— 0·02	316	6·32	6·34	— 0·02
357	6·84	6·87	— 0·03	409	6·42	6·44	— 0·02
				530	6·59	6·55	+ 0·04
				684	6·78	6·64	+ 0·14
				753	6·75	6·66	+ 0·09
			500°-Isotherme				
18	2·5	2·6	— 0·10	205·5	5·12	5·28	— 0·16
25	2·85	2·93	— 0·08	375	5·64	5·73	— 0·09
31·5	3·14	3·23	— 0·09	484	5·80	5·87	— 0·07
38·5	3·36	3·51	— 0·15	617	6·05	6·01	+ 0·04
67	4·08	4·15	— 0·07	790	6·28	6·13	+ 0·15
104	4·57	4·61	— 0·04	871	6·24	6·18	+ 0·06
140	5·01	4·93	+ 0·08				

A mm	ν beob.	ν ber.	Differenz	A mm	ν beob.	ν ber.	Differenz
	550°-Isotherme				600°-Isotherme		
23	2·1	2·12	— 0·02	25·5	1·99	2·01	— 0·02
35	2·18	2·23	— 0·05	40	2·00	2·04	— 0·04
45·5	2·36	2·36	0	54	2·07	2·06	+ 0·01
56·5	2·43	2·50	— 0·07	69·5	2·10	2·10	0
98·5	2·96	3·05	— 0·09	131	2·35	2·33	+ 0·02
147	3·45	3·51	— 0·06	198	2·72	2·65	+ 0·07
193	3·87	3·86	+ 0·01	266	2·98	2·90	+ 0·08
273	4·10	4·26	— 0·16	371	3·20	3·30	— 0·10
473	4·76	4·88	— 0·12	619	3·85	3·96	— 0·11
604	4·95	5·10	— 0·15	779	4·07	4·17	— 0·10
752	5·28	5·30	— 0·02	954	4·42	4·41	+ 0·01
945	5·59	5·48	+ 0·11	1182	4·74	4·65	+ 0·09
1045	5·54	5·56	— 0·02				
	650°-Isotherme				850°-Isotherme		
28	1·95	2·00	— 0·05	35·5	1·85	1·92	— 0·07
43·5	1·95	2·01	— 0·06	54·5	1·90	1·93	— 0·03
59	2·00	2·01	— 0·01	74	1·94	1·94	0
77·5	1·99	2·03	— 0·04	98·5	1·91	1·95	— 0·04
151	2·16	2·07	+ 0·09	198	2·01	1·96	+ 0·05
249	2·28	2·19	+ 0·09	344	2·01	1·97	+ 0·04
346	2·39	2·32	+ 0·07	502	2·03	1·98	+ 0·05
488	2·58	2·51	+ 0·07	750	2·04	1·99	+ 0·05
820	3·07	3·04	+ 0·03				
1031	3·25	3·33	— 0·08				

Tabelle 6.

A mm	350°-Isotherme Partialdrucke in mm			450°-Isotherme Partialdrucke in mm			600°-Isotherme Partialdrucke in mm		
	Π	π	p	Π	π	p	Π	π	p
5	1·5	3	0·5	0·4	1·4	3·3	—	—	5
10	3·5	6	0·5	0·7	3·5	6·0	—	—	10
20	8	11	0·6	2	9	9	—	0·1	20
30	13	16·5	0·7	4	16	10	—	0·3	30
40	18·5	20·5	0·8	6	22·5	11·5	—	0·6	39·5
50	24	25	0·9	8·5	29	12·5	0·05	0·9	49
60	29·5	29·5	1·0	11·5	35·5	13	0·1	1·5	58
70	35	34	1·1	14·5	42	13·5	0·1	2·0	68
80	40·5	38	1·2	17·5	48	14·5	0·15	3·0	77
90	46·5	42	1·3	20·5	54	15	0·2	4·0	86
100	52·5	46	1·4	24	60·5	15·5	0·25	5·0	95
130	(71)	(57·6)	(1·5)	34·5	78·5	17	0·6	10·0	119·5
150				41	90·5	18·5	1·1	14	134·5
200				59	120·5	20·5	2·6	28·5	169
250				79	148·5	22·5	4·5	46	199·5
300				99	176·5	24·5	8	67	225
400				142	232	26	16	115	269
500				188	285	27	26	168	306
600				235	336·5	28·5	40	224	336
700				282·5	387·5	30	54	283	362
800				332	437	31·5	68	343	389

In Tabelle 5 sind die berechneten und beobachteten ν-Werte für jede der neun Isothermen zusammengestellt; geordnet nach steigendem Druck. Die Differenz ist nirgends erheblich.

In Tabelle 6 sind noch für drei Isothermen die Partialdrucke Π, π, p angegeben, um die Abhängigkeit dieser Werte vom Gesamtdruck und der Temperatur zu veranschaulichen.

Die Fig. 2 zeigt, dass die beobachteten Isothermen mit den berechneten fast zusammenfallen, und diese Isothermen stehen sämtlich untereinander mit der Wärmetönung $Q_1 = 29000$ kal. für die Reaktion $3S_8 = 4S_6$ und $Q_2 = 64000$ kal. für die Reaktion $S_6 = 3S_2$ in Beziehung. Die Annahme S_8, S_6, S_2 genügt also vollständig, um die Druckabhängigkeit der Schwefelgasdichten zu erklären, und gleichzeitig sind auch die thermochemischen Bedingungen erfüllt, da sich aus neun Isothermen je acht übereinstimmende Wärmetönungen für die beiden Dissociationen ergeben.

Die Übereinstimmung der Wärmetönung war z. B. durchaus nicht vorhanden bei den über 500° liegenden Kurven, welche unter der Annahme S_8, S_4, S_2 nach dem Massenwirkungsgesetz erklärt werden konnten.

Es dürfte also mit grosser Sicherheit erwiesen sein, dass im gasförmigen Schwefel bei Temperaturen bis 800° und Drucken über 30 mm S_8, S_6, S_2 Moleküle, und nur diese, vorhanden sind. Bei Drucken unter 30 mm können noch Moleküle S_1 in Betracht kommen, bei höhern Drucken sind sie aber bis 800° zu vernachlässigen. Wir hatten die beobachteten Isothermen zuerst nach dem Ordinatenpunkt für S_1 gezogen, da für den Verlauf nach S_2 in den Kurven bei geringen Drucken eine Wendung nötig war. Diese Wendung tritt aber tatsächlich auf in den Isothermen, welche mit den oben angegebenen Konstanten berechnet wurden (vgl. die 500°- und 550°-Isotherme, Fig. 2). Sie erlaubt demnach keinen Schluss auf die Existenz von S_2-Molekülen. Bei 850° könnte S_1 in etwas erheblicherer Menge vorhanden sein, da hier eine Reihe von Beobachtungen bei niedrigen Drucken vorliegt, die kleinere Werte als S_2 ergibt. Wenn diese Werte auch nur wenig unterhalb S_2 liegen, so sind sie doch kaum durch Versuchsfehler zu erklären. Eine sichere Entscheidung erlauben die Versuche nicht. Jedenfalls aber muss der Zerfall $S_2 = 2S_1$ auch bei 850° noch gering sein. (Die Isotherme für 850° ist unter Annahme eines Zerfalls in S_1 berechnet. Die Konstante J der Reaktion $S_2 = 2S_1$ wurde zu 0·25 angenommen.) Da von Nernst[1]) bei 2000° beträchtliche Dissociation in einatomige Schwefelmoleküle nachgewiesen ist, bei 850° und selbst 1000° (siehe Tabelle 3,

[1]) Z. f. Elektroch. 1903, 622.

experimenteller Teil) aber dieser Zerfall noch gering ist, müsste die Konstante mit der Temperatur stark wachsen. Dies steht aber im Widerspruch mit den Nernstschen Versuchen, der nur eine geringe Zunahme mit steigender Temperatur feststellte. Eine Erklärung könnte die Annahme von S_3 bei hoher Temperatur geben (vgl. Nernst loc. cit.). Es ist also möglich, dass sich S_3 bei hoher Temperatur endotherm aus S_2 bildet. Bei tiefern Temperaturen ist dagegen S_3 schwerlich vorhanden. Wir vermochten wenigstens nicht, die beobachteten Isothermen mit der Annahme von S_3-Molekülen in Einklang zu bringen. Die Erdmannsche Hypothese[1]) vom dreiatomigen Schwefel (Thiozon) in der flüssigen Substanz ist demnach auch unwahrscheinlich.

Es wurde versucht, das Nernstsche Wärmetheorem[2]) auf die Dissociation gasförmigen Schwefels anzuwenden. Man erhält für den Zerfall $3S_8 = 4S_6$ die Gleichung:

$$\log K' = -\frac{29000 + 2T}{4{\cdot}57 \,.\, T} + 1{\cdot}75 \log T + C_1, \qquad (7)$$

und für den Zerfall $S_6 = 3S_2$:

$$\log H' = -\frac{64000 + 4T}{4{\cdot}57 \,.\, T} + 3{\cdot}5 \log F + C_2. \qquad (8)$$

Hier sind K' und H' die Konstanten für Drucke, wenn die Atmosphäre Druckeinheit ist. Die Werte $29000 + 2T$ und $64000 + 4T$ sind die Dissociationswärmen für konstanten Druck. Aus Gleichung (7) folgt der Wert für C_1, aus Gleichung (8) für C_2. Man findet bei den neun verschiedenen Temperaturen fast gleiche Zahlen. C_1 und C_2 stellen die Summen der chemischen Konstanten der reagierenden Stoffe dar. Es ist:

$$C_1 = 4\mathfrak{c}_{S_6} - 3\mathfrak{c}_{S_8} = 4{\cdot}3,$$
$$C_2 = 3\mathfrak{c}_{S_2} - \mathfrak{c}_{S_6} = 6{\cdot}2.$$

Die einzelnen chemischen Konstanten $\mathfrak{c}_{S_8}$, $\mathfrak{c}_{S_6}$, $\mathfrak{c}_{S_2}$ für S_8, S_6, S_2 könnten dann etwa die Werte haben:

$$\mathfrak{c}_{S_8} = 3, \qquad \mathfrak{c}_{S_6} = 3{\cdot}3, \qquad \mathfrak{c}_{S_2} = 3{\cdot}15.$$

Es ist dies immerhin bemerkenswert, da die chemischen Konstanten, soweit sie bekannt sind, fast durchweg in der Nähe der Zahl 3 liegen. Auffällig ist allerdings, dass der Wert für S_6 am höchsten ist. Auch stimmt die Konstante 3·15 für S_2 bei dem Gleichgewicht $2H_2S = 2H_2 + S_2$[3])

---

[1]) Lieb. Ann. **362**, 133 (1908).

[2]) Nachrichten der Königl. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen, math.-phys. Klasse (1906).

[3]) Vgl. die folgende Arbeit.

nicht so gut wie die Konstante 3. Es ist hier aber zu bemerken, dass die Dissociationswärmen für den Zerfall $3S_8 = 4S_6$ und $S_6 = 3S_2$ von der Temperatur abhängig sind. Die Genauigkeit der Beobachtungen reicht zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit nicht aus. Man kann nur feststellen, dass letztere gering ist, da im Temperaturintervall von 300 bis 850° die Gleichung der Reaktionsisochore mit fast konstanter Wärmetönung angewandt werden konnte. Die berechneten und beobachteten Isothermen würden aber auch noch bei wachsenden oder abnehmenden Dissociationswärmen zur Deckung gebracht werden können, und man könnte dann wohl noch wahrscheinlichere Werte für c_{S_8}, c_{S_6}, c_{S_2} erhalten.

Die im vorhergehenden erörterte Untersuchung des gasförmigen Schwefels führt naturgemäss zu der Frage nach den Beziehungen zwischen gasförmiger und flüssiger Phase dieses Körpers. Das eigenartige Verhalten des flüssigen Schwefels verlangt aber ein eingehenderes Studium, als wir bisher darauf verwandten. Es seien daher die folgenden Erwägungen unter Vorbehalt mitgeteilt.

Aus den zahlreichen Arbeiten über den flüssigen Schwefel[1]) geht hervor, dass geschmolzener Schwefel bei jeder Temperatur zwischen Schmelzpunkt und Siedepunkt aus zwei Komponenten besteht. Diese beiden Schwefelmodifikationen S_λ (in CS_2 löslich) und S_μ (in CS_2 unlöslich) stehen im Gleichgewicht miteinander. Letzteres ist von der Temperatur in der Weise abhängig, dass S_μ mit steigender Temperatur zunimmt (vgl. Wigand I, loc. cit. S. 273). Beim Schmelzpunkt sind erst sehr geringe Mengen S_μ vorhanden, bei 250° etwa 32%. Aus der Erniedrigung des Erstarrungspunktes haben Smith und Holmes für die Atomzahl im Molekül S_μ den Wert 7·75 erhalten. Darauf schlossen sie auf die Molekulargrösse S_8 für den unlöslichen Schwefel. Bei der Berechnung setzten sie für die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels den Wert von Person: 9·368 kal. Tammann fand für die Schmelzwärme 12·5 kal., berechnete damit statt des Wertes 7·75 die Zahl 5·74 und schloss auf S_6. Wigand bestimmte die Schmelzwärme mit grosser Sorgfalt neu zu 10·4 kal. Daraus ergab sich nach den Smith-Holmesschen Versuchen die Atomzahl 6·9, und da Wigand aus verschiedenen Gründen (loc. cit. S. 278) diese Zahl für zu klein hält, nimmt er für S_μ wieder die Formel S_8 an. Da nun auch S_λ wahrscheinlich die Mo-

[1]) Vor allem Smith und Mitarbeiter loc. cit., ferner in letzter Zeit Wigand loc. cit und Kruyt loc. cit. Eine sehr klare kritische Zusammenstellung der frühern Arbeiten auf diesem Gebiet gibt Kruyt.

lekulargrösse S_8 hat (loc. cit. S. 275), so hält **Wigand** die Gleichgewichtsreaktion zwischen S_λ und S_μ für eine intramolekulare Umwandlung des achtatomigen Moleküls. Er stützt diese Annahme durch kinetische Betrachtungen, indem er Versuchsserien **Schaums**[1]) über die zeitlichen Gefrierpunktsänderungen geschmolzenen Schwefels benutzt. Die Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten, welche er auf Grund der Gleichungen der chemischen Kinetik für eine Dissociation:

$$3\,S_{8\,(\text{löslich})} = 4\,S_{6\,(\text{unlöslich})}$$

erhält, zeigen einen ausgesprochenen Gang, während sich für die Koeffizienten der intramolekularen Umwandlung:

$$S_{8\,(\text{löslich})} = S_{8\,(\text{unlöslich})}$$

genügende Konstanz ergibt (loc. cit. S. 282 und 297).

Trotz dieser Resultate möchten wir die Annahme **Wigands** nicht für völlig bewiesen halten. Die Existenz von S_8- und S_6-Molekülen im gasförmigen Schwefel ist durch unsere Untersuchung recht sicher begründet, und zwar sind bei tiefern Temperaturen fast nur diese beiden Molekularstufen vorhanden. Es liegt sehr nahe, für S_λ und S_μ die Atomzahlen 8 und 6 anzunehmen. Es erscheint uns schwierig, die **Wigand**schen Anschauungen mit unsern Beobachtungen am gasförmigen Schwefel in Zusammenhang zu bringen. Gegen die Resultate **Wigands** kann man einwenden, dass sich aus der Erniedrigung des Erstarrungspunktes geschmolzenen Schwefels nicht mit völliger Sicherheit das Molekulargewicht berechnen lässt. **Wigand** nimmt an, dass das Lösungsmittel rein ausfriert. Dagegen kommt **Kruyt** zu dem Schluss (I, loc. cit. S. 560); „Es ist zu bezweifeln, ob reiner S_λ als feste Phase in dem System vorhanden ist". Er hält die Formel S_8, welche **Smith** für S_μ ableitete, aus diesem Grunde für anfechtbar[2]).

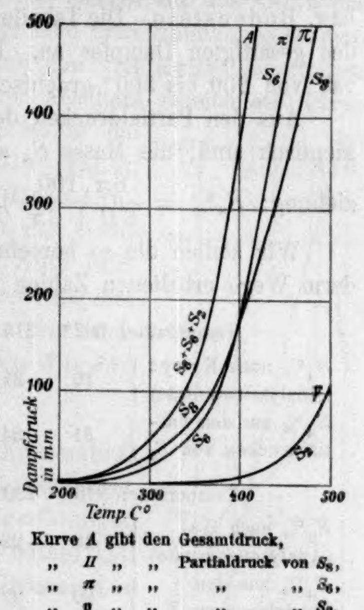
Kruyt gibt (I, loc. cit. S. 544) Analysenresultate **Gals**[3]) an, be-

[1]) Lieb. Ann. **300**, (1898), **308**, (1899).

[2]) Nebenher sei erwähnt, dass sich in den Berechnungen der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Dissociationen $3S_8 = 4S_6$ (**Wigand**, loc. cit. S. 281) unserer Ansicht nach ein Versehen findet. Die Gleichgewichtskonstante K in der zu integrierenden Gleichung wird gleich dem Quotienten $\frac{b_g'}{b_g}$ gesetzt, wo b_g' und b_g die Konzentrationen von S_8 und S_6 nach Einstellung des Gleichgewichtes bedeuten. Aus der Reaktionsgleichung folgt aber $K = \frac{b_g'^4}{b_g^3}$. Wir haben mit dem abgeänderten Wert für K die Integration durchgeführt. Die entstehenden Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten zeigen aber einen Gang wie die, welche **Wigand** angibt.

[3]) Compt. rend. **114**, 1183.

treffend den Gehalt des gesättigten Dampfes an S_μ. Er hat selber dann den Dampf zwischen 307 und 370° auf unlöslichen Schwefel untersucht (loc. cit. S. 553). Der Dampf wurde bei Gegenwart von SO_2 als Antikatalysator rasch abgekühlt und das entstehende feste Produkt mit CS_2 extrahiert. Ist, wie wir für möglich halten, S_μ identisch mit S_6, so müssen die Zahlen, welche aus unsern Gleichgewichtskonstanten für die Zusammensetzung des gesättigten Dampfes folgen, mit den Resultaten Kruyts, bzw. Gals übereinstimmen.



Kurve A gibt den Gesamtdruck,
„ Π „ „ Partialdruck von S_8,
„ π „ „ „ „ S_6,
„ p „ „ „ „ S_2.

Fig. 3.

Die Tension des Schwefels von ca. 550 bis 50° ist bekannt durch Messungen von Regnault, Bodenstein, Matthies, Gruener, Ruff und Graf[1]). Wir haben bei Temperaturen von 300 bis zu 100° herunter die Konstante K in Intervallen von je 25° berechnet. H kommt nur für 550 bis 350° in Betracht; bei tiefern Temperaturen sind die S_2-Mengen zu vernachlässigen (vgl. Tabelle 4). Mit Hilfe dieser Konstanten und der Tensionen des Schwefels erhält man die Partialdrucke von S_8, S_6, S_2 im gesättigten Dampf. Für

Tabelle 7.

Temperatur	$K = \frac{\pi^4}{\Pi^3}$	Dampfdruck in mm	Π	π	p
100°	0·027 . 10⁻⁴	0·0085	0·0075	0·0010	
125	0·34 „	0·053	0·0453	0·0075	
150	3·14 „	0·23	0·1915	0·0385	
175	22·80 „	0·70	0·563	0·142	
200	1·35 . 10⁻²	2·26	1·74	0·52	
225	6·70 „	4·6	3·35	1·26	
250	28·70 „	12	8·4	3·6	
275	1·08 „	27	18·0	8·9	
300	3·60 „	48	30·2	17·8	
325	11·15 „	77	45·2	31·8	
350	31·00 „	128	70·5	56·5	1·28
400	200 „	378	183	187	7·2
450	1000 „	828	346	450	31·6

[1]) Bodenstein, Matthies, Ruff und Graf loc. cit., Gruener, Zeitschr. f. anorg. Chemie **56**, 145 (1908).

die Tensionen von 100 bis 240° wurden die Kurve und die Zahlen von Ruff und Graf benutzt, von 240° an die Werte von Matthies, bzw. Bodenstein. Die Tabelle 7 gibt die berechnete Zusammensetzung des gesättigten Dampfes an. In Fig. 3 ist das Resultat für das Intervall von 200 bis 500° graphisch dargestellt.

Aus den Partialdrucken der Tabelle 7 ergibt sich, wenn S_6 und S_μ identisch sind, die Masse S_μ auf 100 g Gesamtschwefel durch die Beziehung: $S_\mu\,\% = \frac{6\pi . 100}{8\Pi + 6\pi}$ [1]).

Wir stellen die so berechneten Mengen mit den auf gänzlich anderm Wege erhaltenen Zahlen Kruyts und Gals zusammen:

Temperatur:	307°	319	325	355	370
S_μ % nach Kruyt (Analysenresultate)	16	21	25	29	30
S_μ % aus den Partialdrucken von S_6	31	34	35	39	41

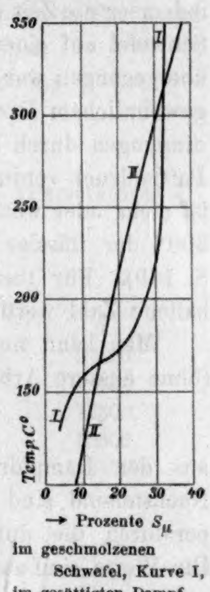
Temperatur:	215°	230	245	260	275	290	305	320
S_μ % nach Gal (Analysenresultate)	18	22	25	28	31	34	36	37
S_μ % aus den Partialdrucken S_6	20	22	24	25	27	30	31	34

Die Übereinstimmung unserer Zahlen mit denen, welche Gal angibt, ist relativ auffällig gut. Die sorgfältigen Beobachtungen Kruyts weichen stärker von unsern Werten ab. Es ist aber bei der Versuchsanordnung Kruyts möglich, dass trotz der Gegenwart von SO_2 während der Abkühlung eine teilweise Rückbildung von S_μ in S_λ im gasförmigen Schwefel stattfand.

Stellt man die Temperaturabhängigkeit des S_μ-Gehaltes im flüssigen und gasförmigen Schwefel graphisch dar, so erhält man zwei Kurven. Diese schneiden sich an dem Punkte, welchen die Temperatur für gleiche Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf angibt. Kruyt benutzt für den geschmolzenen Schwefel die Versuchsreihen von Smith c. s., für den gasförmigen seine Beobachtungen und erhält den Schnittpunkt bei 324°. Kruyt rechnet für die Kurven, welche die Zusammensetzung des geschmolzenen Schwefels darstellen, sowohl in Fig. 1 wie Fig. 12 seiner Abhandlung, soviel wir sehen, die Zahlen von Smith auf „Gesamtschwefel" um, wodurch der S_μ-Gehalt z. B. bei etwa 320° von 33 % auf 25 % sinkt. Es liegt hier unserer Ansicht nach ein Irrtum vor,

[1]) Unterhalb 400°, wo S_2 nicht berücksichtigt zu werden braucht.

wohl durch eine Bemerkung von Smith und Carson veranlasst[1]). Benutzt man die ursprünglichen Werte von Smith für die Kurve des flüssigen Schwefels, so entsteht überhaupt kein Schnittpunkt, wenn man die Zusammensetzung des Dampfes nach den von Kruyt ermittelten Zahlen darstellt. Die auf Grund unserer Resultate gezeichnete Kurve schneidet den Flüssigkeitsast bei 165°, wo er die eigentümliche Wendung zeigt, und bei 310° (Fig. 4).

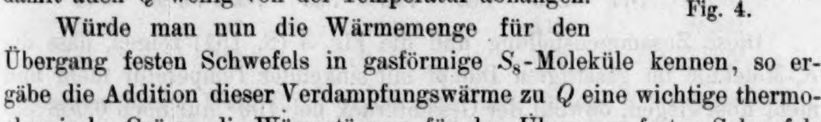


→ Prozente S_μ im geschmolzenen Schwefel, Kurve I, im gesättigten Dampf, Kurve II.

Fig. 4.

Es sei noch verwiesen auf die Erdmannschen „Thiozone", Verbindungen, welche die Atomgruppe S_8 im Molekül enthalten (vergl. Seite 148). Das Entstehen dieser Körper ist wohl ungezwungener durch die Existenz von S_6-Molekülen im geschmolzenen Schwefel erklärlich, als durch die von Wigand (II, l. c. 456) konstruierten Achtringe.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Konstante L (Tabelle 4) für die Reaktion $S_8 = 4 S_2$ berechnet sich die Wärmetönung der Dissociation gasförmiger S_8- in gasförmige S_2-Moleküle: $Q = 95000$ kal. Diese Wärmetönung für die gesamte Dissociation ergibt sich natürlich auch direkt durch die Beziehung $Q = {}^1/_3 Q_1 + {}^4/_3 Q_2$. Der Wert von Q kann ohne erhebliche Fehler auch für tiefere Temperaturen benutzt werden, da, wie erwähnt, Q_1 und Q_2 und damit auch Q wenig von der Temperatur abhängen.



Würde man nun die Wärmemenge für den Übergang festen Schwefels in gasförmige S_8-Moleküle kennen, so ergäbe die Addition dieser Verdampfungswärme zu Q eine wichtige thermochemische Grösse, die Wärmetönung für den Übergang festen Schwefels in gasförmige S_2-Moleküle.

Die Verdampfungswärme des Schwefels ist von Person[2]) gemessen worden. Er gibt für die Masse von 32 g Schwefel 11600 kal. an.

---

[1]) Smith und Carson [Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 200 (1908)] weisen darauf hin, dass in ihrem Temperaturkonzentrationsdiagramm [Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 702 (1907)] ein Fehler begangen ist. Die Gefrierpunktskurve sei dort gezeichnet für den Gehalt von S_μ auf 100 Teile S_λ, nicht auf 100 Teile des Gesamtschwefels, wie es bei der Gleichgewichtskurve der Fall sei. Die Umrechnung soll also nur an der Gefrierpunktskurve vorgenommen werden; die Gleichgewichtskurve der Figur von Smith und Carson und die Zahlen, nach denen diese gezeichnet ist, geben schon die Menge S_μ auf 100 Teile Gesamtschwefel an.

[2]) Pogg. Ann. **70**, 1847.

Daraus würde für S_8 die molekulare Verdampfungswärme 93000 kal. folgen. Diese Wärmemenge erscheint ausserordentlich hoch, wenn man sie mit der anderer Stoffe vergleicht. Unter den von Person gemessenen Verdampfungswärmen ist unserer Ansicht nach der des Schwefels weniger Wert beizulegen. Person bestimmte die Verdampfungswärme, indem er die Zeit beobachtete, welche verfloss, bis ein gewogener Tropfen Schwefel auf einer Platinschale von 300° in den gasförmigen Zustand übergegangen war. Der Prozess ging in einer Stickstoffatmosphäre von gewöhnlichem Druck vor sich. Der Schwefel musste bei diesen Bedingungen durch Diffusion in den Stickstoff unter einem unbestimmten Partialdruck verdunsten. In der von Person gemessenen Wärmemenge ist mehr oder weniger Dissociationswärme enthalten. Auch besteht bei 300° der flüssige Schwefel aus einem Gemisch von S_λ und S_μ (vgl. S. 149). Für thermochemische Rechnungen ist die von Person erhaltene Zahl wertlos.

Man kann nun angenähert die molekulare Verdampfungswärme q (ohne äussere Arbeit) in der Energiegleichung:

$$[S_8]_{\text{rhomb.}} = \{S_8\} - q$$ [1]

aus den Dampfdruckmessungen bei tiefern Temperaturen erhalten. Nachstehend sind für den gesättigten Dampf bei verschiedenen Temperaturen die durchschnittlichen Atomzahlen im Molekül angegeben. Die Werte sind aus den Partialdrucken der Tabelle 7 (S. 151) berechnet.

Temp.:	100	150	200	250	300	350	400	450°
ν:	7·77	7·65	7·52	7·40	7·26	7·05	6·88	6·71

Diese Znsammenstellung und die Fig. 3 (S. 151) zeigen, dass die S_8-Moleküle im gesättigten Dampf mit sinkender Temperatur mehr und mehr überwiegen, obwohl der Gesamtdruck bei 100° nur noch 0,008 mm beträgt. Bei Temperaturen unter 150° besteht also der Dampf zum grössten Teile aus S_8-Molekülen (auch im flüssigen Schwefel überwiegt unter 150° die eine Schwefelmodifikation bei weitem. Erst bei höhern Temperaturen werden die Mengen der Modifikation S_μ erheblicher. In dem Temperaturintervall von 50 bis 150° muss sich daher angenähert aus der Änderung des Schwefeldampfdruckes die molekulare Verdampfungswärme ergeben [2]. Diese Wärmemenge kann nur wenig verschieden sein von der gesuchten Verdampfungswärme für die Gleichung

---

[1]) Für die gasförmigen Stoffe ist das Symbol in geschwungene, für die festen Stoffe in eckige Klammern gesetzt.

[2]) Ob man die Gesamtdrucke oder die Partialdrucke Π der S_8-Moleküle (Tabelle 7) benutzt, macht, wie die Rechnung zeigt, wenig aus.

$S_{8 \text{ fest rhomb.}} = S_{8 \text{ gasförmig}}$, da die bekannte Schmelzwärme des Schwefels, sowie die Umwandlungswärme monoklin-rhombisch relativ klein und S_μ nur in geringen Mengen vorhanden ist. Die Messungen von Gruener und von Ruff und Graf gehen bis zu Temperaturen von 50° herunter. Den zwischen 100 bis 150° bestimmten Dampfdrucken legen wir aber mehr Wert bei, weil unter 100° die Messungen von Ruff und Graf einerseits und Gruener anderseits stark abweichen.

Die Rechnung erfolgte nach der bekannten Gleichung:

$$\log \frac{p_2}{p_1} \frac{T_1}{T_2} = q \frac{(T_2 - T_1)}{4{\cdot}57 \,.\, T_1 \,.\, T_2},$$

worin p_1 und p_2 die Dampfdrucke für die absoluten Temperaturen T_1 und T_2 sind.

Tabelle 8.

1. (Dampfdrucke nach Gruener).

t_1	t_2	p_1	p_2	q
48·6	99·7	0·00008	0·0073	20500
56	91	0·00013	0·0026	19200
99·7	109·8	0·0073	0·0136	17300
99·7	120·5	0·0073	0·0339	20800
109·8	120·5	0·0136	0·0339	24700

2. (Dampfdrucke nach Ruff und Graf).

t_1	t_2	p_1	p_2	q
49·7	78·3	0·00034	0·0023	14700
49·7	99·3	0·00034	0·0089	15000
78	89	0·0023	0·0057	20000
99·3	132	0·0089	0·0800	19300
99·3	147	0·0089	0·192	19300
141	189·5	0·131	1·38	17600

Als angenäherter Wert für q ergibt sich nach Tabelle 8 20000 kal. Die aus den Zahlen von Ruff und Graf zwischen 50 und 100° folgende kleinere Wärmetönung 15000 kal. ist weniger wahrscheinlich, da die Verdampfungswärme mit fallender Temperatur nur zunehmen kann, und hier ausserdem noch die Wärme für die Erstarrung, resp. die Umwandlung monoklin-rhombisch hinzukommt. Man hat jetzt die Energiegleichungen:

$$\begin{aligned} 8\,[S] &= \{S_8\} - 20000 \\ \{S_8\} &= 4\,\{S_2\} - 95000 \\ \hline 8\,[S] & \quad 4\,\{S_2\} - 115000 \end{aligned}$$

Der Übergang von 64 g festen Schwefels in gasförmige S_2-Moleküle erfordert demnach in runder Zahl $\frac{115000}{4} = 28800$ kal. Fast den-

selben Wert erhalten wir auf einem andern Wege, nämlich mit Hilfe der Dissociationskonstanten des Schwefelwasserstoffs (vergl. die folgende Arbeit).

Zusammenfassung.

Mittels eines Quarzglasmanometers wurden die Dissociationsisothermen des Schwefels bei neun Temperaturen: 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 850° in weiten Druckgrenzen genau festgestellt.

Die rechnerische Behandlung der Resultate erwies in dem beobachteten Temperaturintervall die Molekularstufen S_8, S_6, S_2 und nur dies bei Drucken über etwa 30 mm. Unterhalb von 30 mm Druck kann S_1 in geringen Mengen vorhanden sein.

Aus den 9 Gleichgewichtskonstanten für die Dissociation: $3\,S_8 = 4\,S_6$ und für die Dissociation: $S_6 = 3\,S_2$ berechnen sich je acht übereinstimmende Werte für die Dissociationswärmen. Die auf Grund der Konstanten ermittelten Isothermen fallen mit den beobachteten fast zusammen.

Die Dissociationswärmen ergeben zusammen mit der Verdampfungswärme: $8\,S_{\text{fest}} \rightarrow S_{8\,\text{gasförmig}}$ für die Wärmemenge, welche zum Übergang festen Schwefels in gasförmige S_2-Moleküle nötig ist, den angenäherten Wert von 29000 kal. Ein ähnlicher Wert folgt aus den Dissociationskonstanten des Schwefelwasserstoffs.

Es wurde das Wärmetheorem von Nernst auf die beiden Dissociationen angewandt.

Mit Hilfe der Konstanten für die Reaktion: $3\,S_8 = 4\,S_6$ und auf Grund der Annahme, dass S_6 und S_μ, die in CS_2 unlösliche Modifikation, identisch sind, wurde die Zusammensetzung des gesättigten Dampfes bestimmt. Die erhaltenen Zahlen wurden mit den Analysenresultaten Gals und Kruyts verglichen.

Dissociation des Schwefelwasserstoffes.

Von

G. Preuner und W. Schupp.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 7. 09.)

Die Dissociation des Schwefelwasserstoffes ist von Preuner untersucht worden[1]). Es schien aber nötig, die Resultate nachzuprüfen, da sich das Wärmetheorem von Nernst schlecht auf sie anwenden liess. Für die Prüfung war der Vergleich mit Beobachtungen nach einer neuen Methode wünschenswert. Da eine solche aber nicht ausführbar schien, wurde zunächst die frühere Arbeitsweise verbessert und auf etwaige Fehlerquellen untersucht. Später ergab sich ein neuer Weg für die Bestimmungen, indem ein Quarzglasapparat mit druckempfindlicher Spirale zur Anwendung gelangte.

Bestimmung der Dissociation mittels einer für Wasserstoff durchlässigen Platinwand.

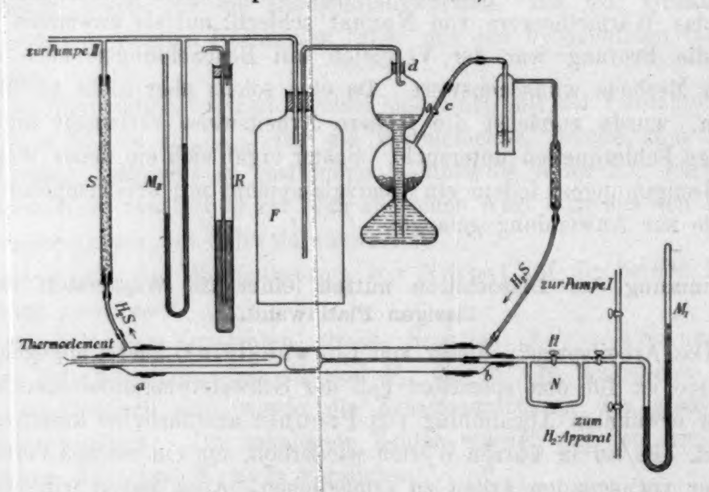
Das Arbeitsprinzip dieser von Loewenstein[2]) zuerst angegebenen Methode ist für den speziellen Fall der Schwefelwasserstoffdissociation in der erwähnten Abhandlung von Preuner ausführlicher auseinandergesetzt. Es sei in kurzen Worten wiederholt, um ein rasches Verständnis der vorliegenden Arbeit zu ermöglichen. Auch haben wir, um die Bestimmungen bei variablem Gesamtdruck anschaulich darzustellen (S. 160), die Wiedergabe einer Figur für nötig gehalten. Dagegen sind nur die Abänderungen in der Versuchsanordnung und bei der Ausführung der Beobachtungen näher beschrieben.

Durch ein erhitztes Porzellanrohr wird Schwefelwasserstoff von einem bekannten Druck A geleitet, wobei er im Rohre nach den Gleichgewichtsbedingungen in Wasserstoff und Schwefeldampf zerfällt. In der Mitte des Rohres befindet sich eine Platinbirne, deren mit Wasserstoff gefüllter Innenraum mit einem Manometer in Verbindung steht. Das glühende Platin dient als halbdurchlässige Wand, indem es nur

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 55, 279 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 715 (1906).

Wasserstoff durchlässt. Je nach den Druckverhältnissen wird Wasserstoff aus der Platinbirne in das Porzellanrohr oder umgekehrt aus dem Porzellanrohr in die Birne diffundieren. Nach einiger Zeit muss sich in der Birne ein Druck einstellen, der dem Gleichgewichtspartialdruck p des Wasserstoffes im Porzellanrohr gleich ist. Der Druck in der Birne wird am Manometer abgelesen. Damit ist p ermittelt. Da nach der Reaktionsgleichung $2\,H_2S = 2\,H_2 + S_2$ der Wasserstoffdruck doppelt so gross sein muss als der Schwefeldruck, ist letzterer gleich $\frac{p}{2}$. Für den Schwefelwasserstoffdruck bleibt der Wert $A - \frac{3}{2}p$ übrig. Damit ist die Gleichgewichtskonstante $\mathfrak{K} = \frac{2p^3}{760(2A - 3p)^2}$ bestimmt. (A und p sind in der vorliegenden Arbeit in mm-Quecksilber angegeben; in der Konstante $\mathfrak{K}$ ist die Atmosphäre Druckeinheit.)



Das benutzte Porzellanrohr war ca. 75 cm lang und wurde in einem 60 cm langen Platinfolie-Röhrenofen erhitzt. Die Länge des Ofens stellte sich als nötig heraus, weil sich bei einem zuerst benutzten Ofen von 40 cm Länge die Konstanz der Temperatur auf einen zu geringen Raum erstreckte. Diese Länge des Porzellanrohres bedingte auch eine entsprechend längere Platinkapillare der Platinbirne. Die Kapillare war wieder in ein Glasrohr eingeschmolzen und letzteres mit dem Manometer M_{I} verbunden. Vorteilhaft erwies sich hier die Einschaltung eines „Nullmanometers“ (N der Fig.) Der Hauptzweck dieses Instrumentes bestand darin, die Versuchsdauer abzukürzen. Während der Hahn H geöffnet war, wurde die Birne mit einem Wasserstoffdruck gefüllt, der

an dem Manometer abgelesen wurde. Wurde der Hahn geschlossen, so zeigte sich eine geringe Änderung des Druckes in der Birne darin, dass der mit etwas konzentrierter H_2SO_4 benetzte Quecksilbertropfen in dem Nullmanometer verschoben wurde. Eine solche Verschiebung musste also eintreten, wenn der Wasserstoffdruck im Innern der Birne beim Schliessen des Hahnes H einen grössern oder kleinern Druck hatte als der Partialdruck p des Wasserstoffes ausserhalb der Birne. Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe und eines Kippschen Apparates zur Wasserstoffentwicklung liessen sich in der Birne beliebige Wasserstoffdrucke herstellen. Man konnte nun mit Hilfe des Nullmanometers leicht zwei Drucke p_1 und p_2 finden, die nur wenig von dem gesuchten Partialdruck p verschieden waren und gleichviel über oder unter diesem lagen. Die Verschiebung des Quecksilbertropfens musste dann, wenn der Druck im Innern der Birne gleich p_1 war, dem absoluten Wert nach ebenso gross sein wie die entgegengesetzte Verschiebung, welche in der gleichen Zeit bei dem innern Druck p_2 erfolgte. Der Druckunterschied $p_2 - p_1$ liess sich im ungünstigsten Falle, d. h. bei tiefern Temperaturen und geringer Diffusionsgeschwindigkeit, auf 2 cm bringen; bei den höhern Temperaturen konnte er unter 1 cm verringert werden. Der Mittelwert $\frac{p_2 + p_1}{2}$ gibt mit einer Genauigkeit, die sich auf etwa 2 mm schätzen lässt, den gesuchten Gleichgewichtsdruck p. Die Verschiebung des Quecksilbertropfens war bei den angegebenen Bedingungen in zwei bis fünf Minuten ausreichend. Die bedeutende Abkürzung des Versuches bot erhebliche Vorteile. Während der 10 bis 15 Minuten, welche die Bestimmung erforderte, liess sich sehr gute Temperaturkonstanz erreichen, und ausserdem war die Platinbirne nicht solange der Schwefelwasserstoffatmosphäre ausgesetzt. Eine lange Erhitzung im Schwefelwasserstoffstrom verringert die Durchlässigkeit der Birne für Wasserstoff bedeutend und greift ausserdem das Platin an, so dass nach wenigen Versuchen nach dem alten Verfahren die Birne erneuert werden musste. Bei der abgeänderten Arbeitsweise konnte eine verhältnismässig grosse Zahl von Bestimmungen mit einem Exemplar ausgeführt werden.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wurde ein Stickstoff-Wasserstoffgemisch von bekannter Zusammensetzung statt des Schwefelwasserstoffes untersucht. Bei den Beobachtungen zeigte sich bald eine Fehlerquelle. Die gefundenen Wasserstoffdrucke hingen von der Durchströmungsgeschwindigkeit des Gasgemisches ab, d. h., es ergab sich, wenn der Druck bei langsamem Strömen eingestellt war, bei schnellerm Strom eine erneute Verschiebung des Quecksilbertropfens, und zwar

entsprach diese einer Druckzunahme[1]). Der Grund wurde in folgendem gefunden. Das Gas strömte bei den ersten Versuchen in der Richtung von *a* nach *b* durch das Porzellanrohr und gelangte noch heiss zur Glasglocke *b*. Die Temperatur des Gases bei *b* wuchs mit der Strömungsgeschwindigkeit. Die Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit erhöhte daher die Temperatur des Teiles der Platinkapillare und namentlich des angesetzten Glasrohres, der sich noch innerhalb der Glocke befand. Die Temperaturerhöhung in einem Teile des mit der Birne verbundenen Raumes bewirkte in unkontrollierbarer Weise eine Steigerung des Druckes — der Ausgleich durch die Birne ging viel langsamer — und machte die Bestimmung unbrauchbar. Diese Fehlerquelle wurde auf einfache Weise beseitigt durch Umkehrung der Stromrichtung des Gasgemisches (siehe die Figur). Wir erhielten sofort richtige und von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängige Resultate. Bei einer Erhitzungstemperatur der Birne von 1100° wurde z. B. durch den Versuch ein Wasserstoffpartialdruck von 188 mm gefunden, während der wirkliche Wert 187 mm betrug[2]). Die Übereinstimmung der Werte zeigte auch, dass noch bei 1100° das Porzellanrohr für die Bestimmung des H_2 im dissociierten H_2S genügend undurchlässig war.

Um eine Kontrolle für die Beobachtungen zu erhalten, wurde die Methode dahin erweitert, dass der Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Drucken durch das Porzellanrohr geleitet werden konnte. Man konnte also bei derselben Temperatur das Gas in verschiedenen Dissociationszuständen untersuchen. Für diesen Zweck wurde die Einrichtung getroffen, die aus der Figur ersichtlich ist. Der Schwefelwasserstoff wurde wie bei der frühern Untersuchung aus Calciumsulfid und Säure in einem Kippschen Apparat entwickelt, der durch das Ableitungsrohr *c* das Gas in das Porzellanrohr bei *b* einströmen liess. Der obere Teil des Kippschen Apparates wurde nun bei *d* einerseits mit einer Wasserstrahlpumpe, anderseits mit der Glasglocke *a* in Verbindung gebracht. Auf diese Weise konnte der Apparat zugleich bei *c* und *d* unter gleichen verminderten Druck gesetzt werden, so dass er arbeitete, als wenn er sich in einem Raum mit vermindertem Luftdruck befände. Die Vorrichtung *R* diente dazu, diesem Druck einen beliebigen Wert zu geben und ihn konstant zu erhalten. Druckschwankungen wurden durch die zehn Liter haltende Pufferflasche *F* fast völlig ausgeglichen, wie das Manometer M_{II} zeigte. *S* ist ein mit Glaswolle ge-

[1]) Auf eine ähnliche Abhängigkeit der Resultate von der Strömungsgeschwindigkeit ist auch in der ersten Arbeit hingewiesen (loc. cit. S. 283).

[2]) Dieser Wert wurde festgestellt durch Analyse des N_2-, H_2-Gemisches.

fülltes langes Rohr, das die Schwefelmengen zurückhält, welche mit dem zersetzten Gas das Porzellanrohr verlassen. Durch diese Versuchsanordnung war es möglich, längere Zeit mit völlig konstantem, vermindertem H_2S-Druck zu arbeiten. Es wurden Beobachtungen bei etwa einer ganzen, einer halben, einer drittel Atmosphäre und bei Temperaturen[1]) zwischen 750 und 1130° ausgeführt.

Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

T absolute Temperatur	A Gesamtdruck	p beobachteter Partialdruck des Wasserstoffes	$\mathfrak{K}$ Gleichgewichtskonstante für Drucke	Mittelwert von $\mathfrak{K}$
1024°	761	42·0	1·0 . 10^{-4}	0·9 . 10^{-4}
	410	26·0	0·84 „	
1103°	768	62·5	3·5 . 10^{-4}	3·6 . 10^{-4}
	392	39·5	3·7 „	
	255	29·0	3·6 „	
1216°	761	111·5	26 . 10^{-4}	25 . 10^{-4}
	404	69·0	24 „	
1337°	760	166·5	117 . 10^{-4}	117 . 10^{-4}
	430	107·5	113 „	
	246	71	121 „	
1405°	767	204	264 . 10^{-4}	260 . 10^{-4}
	402	123	254 „	
	249	84·5	264 „	

Die Gleichgewichtskonstante $\mathfrak{K}$ in der 4. Vertikalkolumne ist mit Hilfe des Gesamtdruckes A (2. Kolumne) und des beobachteten Wasserstoffdruckes p (3. Kolumne) nach der Gleichung auf S. 158 berechnet[2]). Die Übereinstimmung der Werte für $\mathfrak{K}$ bei einer Temperatur und verschiedenen Drucken ist völlig ausreichend.

Bestimmung der Dissociation mittels eines Manometers mit druckempfindlicher Spirale.

Wenn die Reaktion gasförmiger Stoffe mit einer Änderung der Molekülzahl verbunden ist, wird in vielen Fällen zur Bestimmung des Gleichgewichtes ein ähnlicher Apparat benutzt werden können, wie ihn

[1]) Die Temperaturmessung geschah in der üblichen Weise mit Thermoelement (vgl. die vorangehende Arbeit).

[2]) Diese Gleichung dürfte natürlich nicht benutzt werden, wenn andere Molekularstufen des Schwefels als S_2 berücksichtigt werden müssten. In dem Temperaturintervall von 1024 bis 1405° (absolute Temperatur) und bei den Partialdrucken, unter welchen der Schwefel hier steht, ist aber mit grosser Wahrscheinlichkeit nur S_2 anzunehmen, wie die vorangehende Arbeit über die Dissociation des Schwefels gezeigt hat.

Abegg und Johnson in ihrer Arbeit über den Dampfdruck des Salmiaks[1]) verwandten. Wir haben für Beobachtungen bei höhern Temperaturen einen solchen Apparat aus Quarzglas herstellen lassen. Dieser Apparat und die Arbeitsweise mit demselben wurde in der vorangehenden Arbeit über die Dissociationsisothermen des Schwefels eingehend besprochen.

Da die Untersuchung der H_2S-Dissociation in ganz ähnlicher Weise ausgeführt wurde, braucht auf Einzelheiten hier nicht eingegangen zu werden.

Das Gefäss G des Quarzapparates (Fig. 1 der vorangehenden Arbeit, S. 159) wurde bei Zimmertemperatur mit trockenem H_2S von bekanntem Druck gefüllt und bei a zugeschmolzen. Vor dem Erhitzen des in den Ofen montierten Apparates wurde das Quecksilbermanometer mit dem Mantelgefäss C in Verbindung gebracht und letzteres bis auf den Druck evakuiert, welchen der Schwefelwasserstoff in dem zugeschmolzenen Raum hatte. Da jetzt ausserhalb und innerhalb der Spirale gleicher Druck vorhanden war, hatte der Spiegel seine Nullage. Der Apparat wurde nun auf die gewünschte Temperatur erhitzt, und die Drucksteigerung in der früher erörterten Weise ermittelt. Aus dem bekannten Druck bei Zimmertemperatur ergab sich der Wert bei der erhöhten Temperatur für ein normales Gas nach der Gasgleichung. Der beobachtete Druck A war infolge der Dissociation des Schwefelwasserstoffes grösser. Die Differenz entsprach, wie aus der Reaktionsgleichung $2H_2S = 2H_2 + S_2$ sofort hervorgeht, dem Gleichgewichtspartialdruck der S_2-Moleküle in dem Gasgemisch mit dem Gesamtdruck A. Der Wasserstoffdruck musste doppelt so gross wie der Druck des Schwefeldampfes sein. Die Gleichgewichtskonstante war also wieder nach der Formel auf S. 158 bestimmt. Tabelle 2 gibt die Versuchsresultate an.

Tabelle 2.

	Versuchsreihe I (der Apparat wurde abgeschmolzen bei 191 mm Druck, 17°).				Versuchsreihe II (der Apparat wurde abgeschmolzen bei 160 mm Druck, 17°).			
T absolute Temperatur	A beob. Gesamtdruck	A' Druck, ber. f. undissociert. Gas	$A - A' = \frac{p}{2}$ Partialdruck des S_2-Gases	$\mathfrak{K}$ Gleichgewichtskonstante	A beobachteter Gesamtdruck	A' Druck, ber. f. undissociert. Gas	$A - A' = \frac{p}{2}$ Partialdruck des S_2-Gases	$\mathfrak{K}$ Gleichgewichtskonstante
1023°	685	667	18	$0{\cdot}8 . 10^{-4}$	576	559	17	$0{\cdot}94 . 10^{-4}$
1103	758	726	32	4 „	638	609	29	4·2 „
1218	860	802	58	22 „	726	672	54	26 „
1338					827	738	89	119 „

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 457 (1908).

Die Resultate stimmen sowohl untereinander (Versuchsserie I und II) wie mit denen, welche nach der ersten Methode erhalten wurden, gut überein. Die Mittelwerte der Konstanten aus beiden Versuchsserien sind:

T:	1023°	1103°	1218°	1338°
$\mathfrak{K}$:	$0.87 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$24 \cdot 10^{-4}$	$119 \cdot 10^{-4}$

Aus diesen Mittelwerten und den Mittelwerten der Tabelle 1 ergeben sich für $\mathfrak{K}$ die endgültigen Werte in der Tabelle 3.

Tabelle 3.

Nr.	t Temperatur in Celsiusgraden	T absolute Temperatur	$\mathfrak{K}$ Gleichgewichtskonstante für Drucke	K Gleichgewichtskonstante für Konzentrationen	Q_1 Wärmetönung
1	750	1023	$0.89 \cdot 10^{-4}$	$1.06 \cdot 10^{-6}$	
2	830	1103	3.8 „	4.2 „	38500
3	945	1218	24.5 „	24.5 „	40900
4	1065	1338	118 „	107.5 „	39900
5	1132	1405	260 „	226 „	41300
				Mittelwert:	40000

Aus den Konstanten $K = \frac{\mathfrak{K}}{RT}$ sind die Zahlen für die Wärmetönung in Kolumne 6 der Tabelle 3 berechnet nach der Gleichung:

$$Q_1 = \frac{4.57 (\log K_2 - \log K_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

Die Gleichgewichtskonstanten sind wenig verschieden von denen, welche Preuner früher erhalten hatte. Auch für die Wärmetönung ergibt sich ein ähnlicher Mittelwert (40000 statt 39400)[1]).

Sehr geringe Fehler in Druck- und Temperaturbestimmungen können den Wert, welcher sich für die Wärmetönung berechnet, ganz erheblich verändern. Doch sind die Gleichgewichtskonstanten durch die zahlreichen übereinstimmenden Versuchsresultate jetzt wohl mit einiger Sicherheit festgestellt, so dass die Zahl 40000 für die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffes aus Wasserstoff und gasförmigem Schwefel im Temperaturintervall von 700 bis 1100° angenähert (wir schätzen die Genauigkeit auf 3 bis 4%) zutreffen wird.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Wärmetönung ist gegeben durch

[1]) Die Tabelle in der frühern Arbeit (loc. cit. S. 285), welche die Dissociationsgrade bei verschiedenen Temperaturen angibt, bleibt aus diesem Grunde brauchbar. Die Dissociationsgrade lassen sich, da die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung unbekannt ist, doch nur angenähert berechnen.

die Gleichung: $\frac{dQ_1}{dT} = 2c_{H_2} + c_{S_2} - 2c_{H_2S}$, in der c_{H_2}, c_{S_2}, c_{H_2S} die Molekularwärmen der betreffenden Gase bei konstantem Volumen sind. Als mittlern Wert zwischen 0 und t^0 für c_{H_2} kann man nach Holborn und Henning setzen: $4{\cdot}6 + 0{\cdot}0005 \,.\, t$. Für c_{S_2} wird man Molekularwärmen benutzen können, die zwischen denen der permanenten Gase und des Chlors liegen. M. Pier gibt als mittlern Wert für c_{vCl_2} an: $5{\cdot}7 + 0{\cdot}0005 \,.\, t$[1]). Es liegt nahe, die Temperaturabhängigkeit von c_{H_2S} gleich derjenigen anzunehmen, welche die Molekularwärme des Wasserdampfes zeigt. Doch glauben wir, dass die Molekularwärme des H_2S stärker mit der Temperatur zunimmt. Es wäre dies im Einklang mit dem Zerfall des H_2S bei relativ niedrigen Temperaturen. Die Molekularwärme c_{vH_2S} ist nach Regnault 6·3. Um für die Temperaturabhängigkeit dieser Grösse einen ungefähren Anhalt zu bekommen, haben wir das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Schwefelwasserstoffes zwischen Temperaturen von 20 bis 280° nach der Kundtschen Methode bestimmt[2])[3]). Der Ton wurde stets gleichzeitig in zwei 1 m langen Rohren erzeugt. Das eine Rohr enthielt Luft von Zimmertemperatur, das andere war mit trockenem Schwefelwasserstoff gefüllt und wurde in dem erwähnten 60 cm langen Platinfolieofen auf erhöhte Temperatur gebracht. Wir erhielten bei den einzelnen Temperaturen gut übereinstimmende Werte für $\frac{c_p}{c_v}$. Die Mittelwerte von $\frac{c_p}{c_v}$ bei den verschiedenen Temperaturen und die Molekularwärmen seien hier zusammengestellt:

t	T	$\frac{c_p}{c_v}$	c_v
20	293	1·315	6·3
137	410	1·297	6·7
227	500	1·280	7·1
280	553	1·265	7·5

Benutzt man die Werte für c_{H_2}, c_{S_2}, c_{H_2S}, die sich nach obigen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 385 (1908).

[2]) Über obige Temperaturen hinaus konnten keine Beobachtungen ausgeführt werden; obwohl die Dissociation bei 300° noch sehr gering ist, tritt doch schon ein erheblicher Zerfall ein, da der entstandene Schwefeldampf nach den kalten Teilen des Erhitzungsrohres sublimiert, so dass Entmischung stattfindet.

[3]) Die Werte, welche man für $\frac{c_p}{c_v}$ bei Zimmertemperatur angegeben findet, weichen beträchtlich voneinander ab. Es ist $\frac{c_p}{c_v}$ nach Müller 1·276, nach Capstick 1·340 (Landolt-Börnstein), nach Masson 1·258 (Ann. Chim. Phys. **53**, 1853).

Überlegungen ergeben, so wird eine geringe Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung Q_1 wahrscheinlich.

Die vorliegende Untersuchung wurde ausgeführt, weil die von Preuner für die H_2S-Dissociation erhaltenen Resultate dem Nernstschen Wärmetheorem nicht gehorchten. Trotzdem unsere neu bestimmten Gleichgewichtskonstanten, wie die Wärmetönung, kaum von den frühern Werten verschieden sind, ist jetzt aus anderm Grunde genügende Übereinstimmung mit der Nernstschen Gleichung vorhanden. Die Gleichung nimmt für die H_2S-Dissociation die Form an:

$$\log \mathfrak{K} = -\frac{Q_1 + 2T}{4{\cdot}57\,.\,T} + 1{\cdot}75 \log T + C.$$

Für $\mathfrak{K}$ sind die Werte aus Tabelle 3 einzusetzen, Q_1 ist gleich 40000 cal. C entsteht aus den „chemischen Konstanten" $\mathfrak{c}_{H_2}$, $\mathfrak{c}_{S_2}$, $\mathfrak{c}_{H_2S}$ für H_2, S_2 und H_2S. Es ist: $C = 2\mathfrak{c}_{H_2} + \mathfrak{c}_{S_2} - 2\mathfrak{c}_{H_2S}$. Die Konstante $\mathfrak{c}_{H_2S}$ ist nach Nernst gleich 3, für $\mathfrak{c}_{S_2}$ lässt sich derselbe Wert annehmen (vgl. die vorangehende Arbeit S. 148). Die frühere Zahl 2·2 für $\mathfrak{c}_{H_2}$ hat Nernst jetzt in 1·6 umgeändert[1]). Die Summe C der chemischen Konstanten sinkt daher von 1·4 auf 0·2. Aus der obigen Gleichung berechnen sich, wenn man für C den abgeänderten Wert einsetzt, für die fünf Gleichgewichtskonstanten der Tabelle 3 die Temperaturen, welche Tabelle 4 in der 2. Kolumne erhält. In der 3. Kolumne befinden sich die beobachteten Temperaturen.

Tabelle 4.

K	berechnete Temperatur	beobachtete Temperatur	Differenz
$0{\cdot}89\,.\,10^{-4}$	975°	1023°	48°
3·8 „	1040	1103	63
24·5 „	1140	1218	78
118 „	1240	1338	98
260 „	1300	1405	105

Die Übereinstimmung ist ausreichend, wenn man in Erwägung zieht, dass wegen der Unsicherheit der Molekularwärme des H_2S- und S_2-Gases nur die Näherungsform der Nernstschen Gleichung angewandt werden konnte. Auch stellt die für Q_1 benutzte Zahl 40000, wie erwähnt, nur einen Näherungswert dar (vgl. S. 148).

Aus den thermochemischen Gleichungen:

$$2\{H_2\} + \{S_2\} = 2\{H_2S\} + Q_1{}^{2)},$$
$$\text{und } 2\{H_2S\} = 2\{H_2\} + 2[S] - Q_2,$$

[1]) Z. f. Elektroch. 1909, 687.

[2]) Für die gasförmigen Stoffe ist das Symbol in geschwungene, für die festen Stoffe in eckige Klammern gesetzt. In allen Wärmemengen ist die äussere Arbeit nicht enthalten.

ergibt sich durch Addition die Gleichung:

$$\{S_2\} = 2[S] + Q,$$

in der $Q = Q_1 - Q_2$ ist.

Für Q_1 kann man ohne erhebliche Fehler auch bei Zimmertemperatur den Wert 40000 benutzen. Für Q_2, die Bildungswärme von Schwefelwasserstoff aus Wasserstoff und festem Schwefel bei Zimmertemperatur, gibt Thomsen verschiedene Zahlen an, je nachdem sich die Wärmetönung auf rhombischen oder amorphen Schwefel bezieht. Für rhombischen Schwefel ist Q_2 nach Thomsen gleich 5400 kal.[1]), für amorphen gleich 9500 kal.[2]). Der grosse Unterschied zwischen beiden Zahlen ist durch die Umwandlungswärme amorph rhombisch kaum zu erklären und erweckt Misstrauen gegen den Wert 5400, der aus der Differenz zweier sehr grosser Wärmetönungen (139400 bis 136700) erhalten wurde. Der Wert 9500 ist aus der Differenz sehr viel kleinerer Zahlen (26340 bis 21600) berechnet. Die „amorphe" Form des Schwefels, auf die sich die letztere Wärmetönung bezieht, ist diejenige, in welcher er sich aus einer Schwefelwasserstofflösung bei Zusatz von Jod ausscheidet. Berücksichtigt man die neuern Arbeiten von Smith c. s.[3]) und die Versuchsbedingungen, unter denen Thomsen die Wärmetönung bestimmte[4]) (sehr verdünnte Lösungen), so ist anzunehmen, dass der gefällte Schwefel zum grössten Teil aus rhombischem Schwefel bestand. Man ist demnach berechtigt, für Q_2 den Wert 9500 zu setzen, und diese Zahl auf rhombischen Schwefel zu beziehen. Man erhält so die Gleichung:

$$\{S_2\} - 2[S]_{rhomb.} = 40000 - 9500 = 30500 \text{ kal.}$$

Für diese bei dem Übergang gasförmiger S_2-Moleküle in festen Schwefel frei werdende Wärme erhielten wir auf ganz anderm Wege die sehr naheliegende Zahl 28800[5]) (S. 155 der vorangehenden Arbeit).

---

[1]) Thermochem. Untersuchungen IV, 189 (1886).

[2]) Thermochem. Untersuchungen II. 63 (1882).

[3]) Smith und Brownlee, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 209 (1907).

[4]) Loc. cit.

[5]) Es sei erwähnt, dass der Wert 30000 kal. für Q auch mit der Dissociationstemperatur des Cerdisulfides in Schwefelwasserstoff nach Beobachtungen von W. Biltz (Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3350, 1908) im Einklang steht. Die Gleichung, welche Biltz auf Grund seiner und der frühern Preunerschen Beobachtungen für die Berechnung der Zersetzungstemperatur erhält:

$$\log 0{\cdot}0217 = -\frac{48500}{4{\cdot}57 \,.\, T} + 1{\cdot}75 \log T + 3,$$

bleibt bei Benutzung unserer jetzigen Resultate fast ungeändert. Daher bleibt auch

Es seien die thermochemischen Gleichungen beider Wege zusammengestellt:

$2\{H_2S\} = 2\{H_2\} + 2[S] - 9500$	$\{S_8\} = 8[S] + 20000$
$2\{H_2\} + \{S_2\} = 2\{H_2S\} + 40000$	$4\{S_2\} = \{S_8\} + 95000$
$\{S_2\} = 2[S] + 30500$ cal.	$4\{S_2\} = 8[S] + 115000$
	$\{S_2\} = 2[S] = 28800$

Die Übereinstimmung spricht dafür, dass die Wärmetönungen in obigen Gleichungen nicht viel von den richtigen Werten abweichen werden.

Kiel, Juli 1909.

Seit dem Abschluss der beiden vorstehenden Arbeiten sind einige Abhandlungen erschienen, die zu der Dissociation des Schwefels, resp. des Schwefelwasserstoffes in Beziehung stehen: Die dynamische Allotropie des Schwefels. III. von H. R. Kruyt[1]); Das Gleichgewicht Kupri—Kuprosulfid von Frl. M. Wasjuchnowa[2]); Die Bildungswärmen von Kupro- und Kuprisulfid von H. v. Wartenberg[3]); Über das Gleichgewicht der Reaktion $H_2S + 2J = 2HJ + S$ und die Dissociation des Schwefelwasserstoffes von F. Pollitzer[4]).

Kruyt (loc. cit. S. 337) bezweifelt ebenso wie wir, dass die Versuche Schaums für die kinetischen Betrachtungen Wigands eine einwandfreie experimentelle Grundlage bilden. Pollitzer (loc. cit. S. 136 und 140) berechnet für die Wärmetönung der Reaktion $H_2 + S_{\text{rhomb.}} = H_2S$ den abgerundeten Wert 5000 kal. (vgl. unsere Arbeit über die Dissociation des H_2S, 167).

Interessant ist die Kombination unserer Resultate mit denen von Frl. M. Wasjuchnowa und von F. Pollitzer. Namentlich die Untersuchung Pollitzers bildet eine willkommene Bestätigung für die Kon-

die genügende Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Temperatur bestehen (790 und 720°). Nur nehmen wir an, dass in der thermochemischen Gleichung (Zersetzung des Schwefelwasserstoffpersulfides in Schwefel und Schwefelwasserstoff), welche Biltz zu der Berechnung der obigen Wärmetönung 48500 kal. gebraucht, der Schwefel zum grössten Teil als in CS_2 löslicher $S_{\text{rhomb.}}$ anzusehen ist (siehe oben).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 3 (1909).

[2]) Dissertation Berlin 1909.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 4 (1909).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 64, 121 (1909).

stanten und Wärmetönungen, welche wir erhalten haben, sowohl für die der Schwefeldissociation wie für die der H_2S-Dissociation.

Bemerkt sei noch, dass sich die drei Wärmetönungen für den Übergang festen, resp. flüssigen Schwefels in S_2-, S_6-, S_8-Moleküle direkt aus der Temperaturabhängigkeit der Partialdampfdrucke angenähert ergeben müssen. Auf diese Wärmetönungen und Partialdampfdrucke scheint sich das Nernstsche Wärmetheorem anwenden zu lassen. Die von Ruff und Graf angegebenen Dampfdrucke sind für die genauere Rechnung etwas abzuändern, da die Atomzahl des Schwefelmoleküls im gesättigten Dampf auch bei tiefen Temperaturen etwas kleiner als 8 ist.

Über diese verschiedenen Anwendungen der Dissociationskonstanten des Schwefels soll an anderer Stelle berichtet werden.

Kiel, Oktober 1909.

Über die Durchlässigkeit des Glases für Dämpfe.

Von

H. Landolt.

(Eingegangen am 9. 8. 09.)

In dieser Zeitschrift[1]) hat Hr. C. Zenghelis in Athen unter dem Titel: „Zur Frage der Erhaltung des Gewichts", eine Abhandlung veröffentlicht, welche meine frühern[2]) „Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper" berührt. Bei mehrern exothermischen Reaktionen, wie denjenigen zwischen Silbersulfat und Ferrosulfat oder Jodsäure und Jodwasserstoff hatte ich wiederholt kleine Gewichtsabnahmen bis zu 0·17 mg beobachtet und die Ursache derselben darin erkannt, dass das durch die Reaktionswärme ausgedehnte Glasgefäss zur Zeit der Wägung noch nicht auf das ursprüngliche Volumen zurückgegangen war. Eine ganz andere Erklärung glaubt nun Zenghelis in dem Entweichen von Dämpfen der Substanzen durch die Glaswandung gefunden zu haben. Nachdem er schon früher[3]) die Verflüchtigung vieler fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur aus der allmählich eintretenden Färbung darüber aufgehängter Silberschaumblättchen erkannt hatte, beobachtete er nunmehr, dass die Veränderung der letztern auch eintritt, wenn man sie auf der Aussenseite von geschlossenen Glasgefässen anbringt, welche gewisse Substanzen enthalten. Oder es konnten die Silberblättchen im Innern eines evakuierten Kolbens befindlich sein, und die verdampfenden Körper aussen. Im allgemeinen wurde der Vorgang beschleunigt durch 1. Abnahme der Wandstärke des Glases, 2. Verminderung des Druckes in dem die Silberblättchen enthaltenden Raum, 3. Vergrösserung des Dampfraumes der Gefässe, 4. Anwesenheit von Wasserdampf in demselben. Die Erscheinung zeigten die Haloide, am auffallendsten das Jod; befand sich das letztere in Kolben von 0·51 bis 0·71 mm

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 341 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 1 (1893); **35**, 589 (1906); **64**, 581 (1908).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 219 (1905); **57**, 90 (1906).

Wandstärke, so begann meist schon nach einigen Tagen eine goldgelbe Färbung des Silbers, welche sich im Verlauf der nächsten Wochen und Monate verstärkte. Zenghelis hat ferner bei der Reduktion von Jodsäure durch Jodwasserstoff, sowie Silbernitrat durch Ferrosulfat einen Durchgang von Dämpfen durch die Gefässwandung mittels der Silberblättchenmethode erkennen können. Bei der letztgenannten Umsetzung waren die Blättchen nach vier Monaten weiss und durchscheinend geworden, und es liess sich nachweisen, dass sie Schwefelsäure enthielten.

Die Zenghelisschen Versuche sind ihrer auffallenden Resultate wegen bald Nachprüfungen unterworfen worden. Zuerst von den Herren A. Stock und H. Heinemann[1]) in der Weise, dass zwei Kolben von 300 ccm Inhalt und 0·5 bis 0·8 mm Wandstärke mit Silberfolie beschickt, sodann evakuiert und nach dem Zuschmelzen in ein schliessbares Gefäss gestellt wurden, in welchem sich Jodkristalle befanden. Einer der Kolben enthielt etwas Wasserdampf. In beiden war nach dreimonatlichem Stehen das Silber noch vollständig blank geblieben und löste sich in Salpetersäure ohne jeglichen Rückstand von Silberjodid. Bei einem fernern von Herrn B. Tollens[2]) angestellten Versuch wurde ein dünnwandiges, etwas Jod enthaltendes Probierrohr nach dem Zuschmelzen in eine Stöpselflasche gestellt, in welchem sich poliertes Silberblech befand, und sodann durch oft wiederholte Wägungen des Rohres geprüft, ob dasselbe an Gewicht abnahm. Dies liess sich während einer Dauer von zwei Monaten nicht konstatieren, und ferner hatte das Silberblech seinen ursprünglichen Glanz beibehalten.

Auch von mir wurden in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt die Versuche von Zenghelis wiederholt und darüber bereits an einer andern Stelle[3]) ein vorläufiger Bericht erstattet. Nachdem sie inzwischen noch weiter fortgesetzt worden sind, folgt hier die Mitteilung der Endergebnisse.

Zunächst handelte es sich darum, einige Prüfungen unter Anwendung der nämlichen Glasgefässe sowie der gleichen Reaktionen vorzunehmen, bei welcher ich in der ersten Arbeitsperiode[4]) (1890—1892) die grössten Gewichtsabnahmen erhalten hatte. Die damals gebrauchten ∩förmigen Röhren aus altem Thüringer Glas, von welchen noch Exemplare vorhanden waren, besassen das Volumen von etwa 900 ccm, und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1800 (1909).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2013 (1909).

[3]) Abh. d. d. Bunsengesellsch. Heft 1: Über die Erhaltung der Masse. (1909) S. 41 bis 43.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 15—24 (1893).

die nachträgliche Bestimmung der Glasdicke des zylindrischen Teiles ergab hierfür 1·10 bis 1·16 mm. Wie bei dem von Zenghelis angewendeten Verfahren wurden die Gefässe nach dem Beschicken mit den Reaktionssubstanzen und Zuschmelzen in ein auf einer Glasplatte stehendes Stativ gestellt und mit einigen Silberblättchen (Breite 2 cm, Länge 6 cm) umgeben, welche man teils auf der Aussenseite des Glases, teils in geringer Entfernung auf horizontalen Glasstäben mittels eines Tropfens Wasser anklebte. Nachdem man endlich noch ein mit Wasser befeuchtetes Stück Filtrierpapier beigelegt hatte, wurden die Apparate mit Bechergläsern von etwa 2 Liter Inhalt überdeckt, und deren unterer Rand auf der Glasscheibe durch Umgiessen mit geschmolzenem Paraffin gedichtet. Die Besichtigung der Silberblättchen geschah anfangs täglich, später in Zeitabständen von einer Woche. — Es sind folgende Apparate hergerichtet worden:

I. Zur Prüfung der Reaktion zwischen Silbersulfat und Ferrosulfat wurden die Schenkel einer ∩-Röhre mit den getrennten Substanzen (45 g. Ag_2SO_4, 85 g. $FeSO_4 + 7$ aq nebst Wasser) beschickt, und in einer zweiten gleich beladenen die Umsetzung in schwammförmiges Silber und Ferrisulfat vollzogen. Beide Apparate liessen während sechsmonatlichem Stehen an keinem der Silberblättchen weder die mindeste Trübung des Glanzes, noch Gelbfärbung erkennen.

II. In gleicher Weise untersuchte man das Verhalten der Substanzen der Jodsäurereaktion. In die Schenkel zweier ∩-Röhren wurden, wie es früher bei den Wägungsversuchen geschehen war, einerseits 71 g Jodkalium, andererseits 15 g Jodsäure nebst 48 g Schwefelsäure als wässerige Lösungen eingeführt, und in dem einen Gefäss die Umsetzung zu Jod (65 g) und Kaliumhydrosulfat vollzogen. Auch bei diesen beiden Apparaten konnte während der Dauer von 6 Monaten durchaus keine Veränderung der Silberblättchen wahrgenommen werden[1]).

Aus diesen beiden Versuchsreihen geht hervor, dass die Gewichtsabnahmen, welche ich früher bei der Reduktion von Silbersulfat sowie Jodsäure unter Anwendung der gleichen Glasgefässe beobachtet hatte, entschieden nicht dadurch entstanden sind, dass ein Substanzverlust durch die Glaswandung stattgefunden hat.

III. Die Ursache, weshalb die erwähnten ∩-Röhren sich als nicht durchlässig erwiesen, konnte vielleicht darin liegen, dass ihre Wandstärke (1·10 bis 1·17 mm) viel bedeutender war, als diejenige der von

[1]) Ein Streifen stärkehaltigen Papieres, welcher dem das freie Jod enthaltenden Gefäss beigelegt worden war, schien sich nach etwa 30 Tagen sehr schwach bläulich zu färben, jedoch blieb die Wahrnehmung unsicher.

Zenghelis gebrauchten Kolben (0·51 bis 0·71 mm). Es sind deshalb noch folgende Gefässe geprüft worden: Erstens eine ⋂-Röhre aus Jenaer Geräteglas, wie ich solche in der II. Periode [1]) meiner Wägungsversuche benutzt hatte; die Glasdicke betrug 0·78 bis 0·85 mm, das Volumen ca. 425 ccm. Zweitens wurde, wie Zenghelis es gelegentlich seines Versuchs Nr. VI beschreibt [2]), bei zwei Kolben aus Thüringer Glas (Gundelach) von 300 und 400 ccm Inhalt die Wandung an vier Stellen vor der Lampe zu nussgrossen Erhöhungen aufgeblasen. Die Glasdicke betrug an diesen Stellen 0·18 bis 0·27 mm. Alle drei Gefässe waren mit Jodkristallen beschickt und unter mit Paraffin gedichteten Glasglocken aufbewahrt worden. Während eines Zeitraumes von drei Monaten liess sich bei keinem derselben die mindeste Veränderung der umgebenden Silberblättchen wahrnehmen, während Zenghelis angibt, dass das Jod in vier Tagen schon das Silberblatt angefressen hatte, und letzteres dünn und fast durchscheinend wie Zigarettenpapier erschien.

Zu bemerken ist noch, dass während der obigen Versuche auch die Einwirkung der Zimmerluft auf Silberblättchen geprüft wurde, indem man einige derselben in einem offenen Becherglase aufhing. Sie begannen stets nach 24 bis 30 Tagen entweder gelbe Flecken oder eine gleichmässige gelbliche Färbung anzunehmen, welche sich allmählich verstärkte. Die Ursache lag ohne Zweifel darin, dass durch Undichtheit der Gasleitung etwas schwefelwasserstoffhaltiges Leuchtgas in das Zimmer gelangte.

Mit Hilfe der Wage habe ich ferner schon vor längerer Zeit die Durchlässigkeit des Glases für Wasser und Wasserdampf geprüft [3]) Von zwei ⋂-Röhren aus Jenaer Geräteglas (Wandstärke 0·80 mm) füllte man den einen zu $^2/_3$ mit Wasser, den andern mit ebensoviel Paraffinöl, von welch letzterem die Möglichkeit des Entweichens durch die Glaswandung nicht anzunehmen war. Nach Ausgleichung des Volumens wurde die kleine Gewichtsdifferenz beider Gefässe während eines Zeitraumes von drei Monaten häufig bestimmt, wobei aber nicht das mindeste Leichterwerden des wasserhaltigen zutage trat.

Obgleich die obigen Versuche vollkommene Dichtheit der angewandten Gläser dargetan haben, können doch Fälle vorkommen, wo man auf entschieden durchlässige Gefässe stösst. Diese Wahrnehmung hatte ich schon in den Jahren 1890 bis 1892 bei Anwendung von ⋂-Röhren aus altem Thüringer Glase gemacht. Es zeigte sich einige

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 597 (1906).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 348 (1909).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 605 (1906), Abh. II.

Male, dass die Gewichtsdifferenz zweier neu hergestellter Reaktionsapparate während der ersten Wägungsreihe täglich um einige hundertstel Milligramme zu- oder abnahm[1]). Zweifellos musste an einem der Gefässe eine Öffnung vorhanden sein, entweder ein Sprung oder eine durchgehende Blase in der Glaswand. In einem dieser Fälle konnte an der Spitze der zugeschmolzenen Einfüllöffnung ein halbkreisförmiger Sprung entdeckt werden, in andern blieb die Untersuchung erfolglos. Auch A. Heydweiller[2]) berichtet, dass ihm bei seinen Versuchen über die Gewichtsänderungen bei chemischen und physikalischen Umsetzungen durch das Auftreten von Sprüngen an den Glasgefässen mehrfach Schwierigkeiten entstanden seien.

Die Wiederholung der Versuche von C. Zenghelis hat gezeigt, dass die von ihm gegebene Erklärung der bei gewissen Reaktionen beobachteten Gewichtsabnahmen nicht zutreffend sein kann. Es sprechen aber auch noch andere Gründe gegen dieselbe. Erstens traten die Verminderungen des Gewichtes immer gleich nach Vornahme der Umsetzung auf, während sie sehr allmählich sich hätten einstellen müssen, wenn die Ursache in dem Entweichen der Substanzen durch die Glaswandung lag. Zweitens ist folgendes zu bedenken: Bei den Reaktionsversuchen sind immer drei Wägungsreihen zur Bestimmung der Gewichtsdifferenz der Gefässe A und B vorgenommen worden, nämlich: I. im anfänglichen Zustande: II. nach der Reaktion im Apparat A; III. nach derjenigen in B. Bei den Wägungen I sowie III war der Inhalt beider Gefässe übereinstimmend, und nur bei II verschieden; es liess sich demnach allein in dem letztern Falle ungleiche Ver-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 14, 15 (1893). — Aus der Abhandlung seien folgende Beispiele entnommen, bei welchen $A—B$ die Gewichtsdifferenz der beiden Glasgefässe bedeutet:

I		II	
1891	$A—B$	1892	$A—B$
9. November	5·218 mg	10. März	4·520 mg
11. „	5·236	12. „	4·555
13. „	5·315	14. „	4·573
14. „	5·332	16. „	4·602
16. „	5·334	18. „	4·648
17. „	5·434	19. „	4·653
19. „	5·445	20. „	4·672
22. „	5·452	21. „	4·670
		23. „	4·695
		24. „	4·701
		28. „	4·759

[2]) Ann. d. Physik [4] 5, 401 (1901).

dampfung der Substanzen und somit Gewichtsänderung erwarten. Die letztere trat jedoch auch stets bei der Wägung III auf.

Schliesslich ist noch betreffs folgender Punkte der Abhandlung von Zenghelis einiges zu bemerken: 1. Die Beobachtung, dass Reaktionen in ∩-Röhren, deren innere Wandung mit einer Paraffinschicht überzogen war, kleinere Gewichtsabnahmen ergaben als in nicht bekleideten, könnte allerdings zugunsten der Zenghelisschen Ansicht gedeutet werden. Wie ich schon früher[1]) erwähnte, liegt aber die Ursache möglicherweise in der schlechten Wärmeleitung des Paraffins, wodurch die Übertragung der Reaktionswärme auf die Glaswandung vermindert wird. 2. Die an manchen meiner Beobachtungen (Abhandl. III) angebrachten Korrektionen, welche auf der durch die Reaktionswärme veranlassten Ausdehnung der Gefässe beruhen, und deren Wert durch besondere Erhitzungsversuche bestimmt worden war[2]), konnten bis dahin in einigen Fällen Unsicherheiten bieten, weil eine genügende Kenntniss der bei den Reaktionen eintretenden Temperatursteigerungen fehlte. Hierüber sind neue Versuche angestellt worden[3]), und diese haben ergeben, dass die früher vorgenommenen Korrektionen gerechtfertigt sind.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 599 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 588—594 (1908).

[3]) Abh. d. d. Bunsengesellsch., Nr. 1: Über die Erhaltung der Masse bei chemischen Umsetzungen. 1909, S. 36.

Berlin, Juli 1909.

Notiz über die monokline Modifikation des Kaliumdichromates.

Ein einfaches Demonstrationsbeispiel für den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Kristallform.

Von

Otto Hauser und H. Herzfeld.

(Eingegangen am 10. 9. 09.)

Gelegentlich einer Versuchsreihe über die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf die Sulfocyanate bemerkten wir, dass beim Vermischen von Kaliumdichromat- und Rhodankaliumlösungen unter geeigneten Umständen Kristalle von eigentümlichem Habitus auftreten. Sie erwiesen sich bei näherer Prüfung als von der Zusammensetzung des gewöhnlichen Kaliumdichromates, gehören jedoch einem ganz andern Kristallsystem an. Man hat hier also ein sehr leicht reproduzierbares Beispiel für den Einfluss eines Lösungsgenossen auf die Kristallform des auskristallisierenden Körpers. Bekanntlich[1]) ist auf solche Einflüsse häufig das Auftreten der verschiedenen Flächenkombinationen und selbst polymorpher Modifikationen zurückzuführen, so dass man es mit einer für die natürlichen Vorkommen überaus wichtigen Erscheinung zu tun hat. Da ein Demonstrationsbeispiel dafür zurzeit noch nicht bekannt ist, lohnt sich wohl die nähere Beschreibung der Versuchsbedingungen, unter denen die zweite Modifikation des Kaliumdichromates entsteht, umso mehr als dieselbe bisher wohl theoretisch vorausgesehen[2]), aber noch nicht realisiert worden war.

Zur Darstellung bereitet man sich mit ca. 20 g eine kochende, konzentrierte Lösung von Kaliumdichromat, verdünnt sie mit einem Drittel ihres Volumens heissen Wassers und fügt dann, während man auf Kochhitze hält, ein der gesamten Flüssigkeit gleiches Volumen einer gleichfalls kochend konzentrierten Sulfocyankaliumlösung hinzu. Un-

---

[1]) Retgers, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 298 (1892); H. Vater, Zeitschr. f. Kristallogr. **30**, 295.

[2]) Groth, Chemische Kristallographie II, 580 ff.

mittelbar nach dem Vermischen der beiden Lösungen dreht man die Flamme ab und lässt ungefähr 1/2 Stunde ruhig stehen. Beim Erkalten bildet sich eine reichliche Kristallisation von schönen gelbbraunen Kristallblättchen mit lebhaftem Bronzeglanz. Man saugt nun sofort ab und wäscht einige Male mit eiskaltem Wasser aus. Die Substanz darf dann keine Rhodanreaktion mehr geben; es ist das sehr leicht zu erreichen. Die Analyse verschiedener, über Phosphorpentoxyd getrockneter Präparate ergab als Zusammensetzung:

	Cr_2O_3	K_2O	O (aktiv)
	—	32·00	16·25
	52·21	32·41	16·18
	51·90	32·01	16·35
Ber. für $K_2Cr_2O_7$	51·69	32·01	16·30

Das Kristallpulver ist sehr voluminös und besitzt ein spez. Gewicht von 2·10. Die Kristallblättchen sind durchweg vollkommen gleichmässig ausgebildet, sie sind monoklin-prismatisch und stets tafelig nach *c* (001); die Annäherung der Form an das rhombische System ist ziemlich gross, so dass die (zweiachsigen) Kristalle scheinbar orientiert auslöschen. Die Doppelbrechung ist sehr stark. Wie man sieht, sind die Unterschiede gegenüber der gewöhnlichen hellroten, triklinen Modifikation mit dem spez. Gewicht 2·67 sehr ausgeprägt.

Da die trikline Modifikation sowohl beim Siedepunkt der gesättigten Lösung als auch beim kryohydratischen Punkt als Bodenkörper auftritt, ist die monokline Modifikation ihr gegenüber unter allen Umständen instabil. Diese geht denn auch ausserordentlich leicht in die erstere über, stets bei Berührung mit der Lösung, ja schon bei längerm Stehen an feuchter Luft. Ihre Lösung ist natürlich identisch mit der gewöhnlichen und gibt alle bekannten Reaktionen dieser.

In ihren kristallographischen Verhältnissen stimmt die monokline Modifikation des Kaliumdichromates vollkommen mit dem ebenfalls monoklinen Ammoniumdichromat überein, so dass beide Substanzen sehr wahrscheinlich isomorph sind. Eine genauere Untersuchung über diesen Gegenstand behalten wir uns vor.

Charlottenburg, Anorg.-chem. Lab. d. Kgl. techn. Hochschule.

Betrachtungen über die festen Lösungen der Elemente ineinander.

Von

W. Guertler.

(Eingegangen am 8. 6. 09.)

Nicht um neue Anschauungen zu entwickeln oder neue Untersuchungsergebnisse mitzuteilen, gebe ich die folgenden Darlegungen, sondern lediglich, um aus der reichen Fülle in neuerer Zeit zusammengetragener Forschungen einige, vom Standpunkte der gegenwärtigen Streitfragen um die „festen Lösungen", nützliche Zusammenfassungen zu geben.

Wir unterscheiden bekanntlich zwei Arten fester Lösungen, die amorphen und die kristallinischen. Die erstern, welche das weite Reich der Gläser umfassen, stehen in voller Analogie zu den flüssigen Lösungen und sollen hier nicht in die Betrachtung einbezogen werden. Die letztern finden wir, wie die neuern umfangreichen Forschungen auf diesem Gebiete dargetan haben, besonders häufig als Resultat der gegenseitigen direkten Einwirkung der Elemente selbst aufeinander. Speziell die Metallegierungen, bei denen ja der amorphe Zustand überhaupt nicht auftritt, haben sich ungemein reich an kristallinischen festen Lösungen jeder Variation erwiesen. Diese sollen uns hier beschäftigen, und wir wollen untersuchen, wie sich die hier gewonnenen neuen Erkenntnisse im Vergleich zu den in der übrigen Chemie gemachten Erfahrungen, wie sie besonders in dem geistreichen Buche von Bruni[1]) zusammengestellt sind, im Lichte der Theorie der festen Lösungen darstellen.

Statt des Ausdrucks „feste Lösungen" gebraucht man bekanntlich auch allgemein den Ausdruck „Mischkristalle". Beide Ausdrücke stehen in einem gewissen Gegensatze zueinander. Während die Bezeichnung „feste Lösungen" dieselben in Parallele mit den flüssigen stellt, betont der Ausdruck Mischkristalle und der damit verbundene Begriff des Isomorphismus die Kristallform und bringt damit die Erscheinungen mit kristallographischen Einflüssen in Beziehung. Beispielsweise ist es

[1]) „Feste Lösungen und Isomorphismus", Leipzig 1908.

eine allgemeine Bezeichnungsweise, wenn zwei Metalle miteinander Mischkristallreihen mit einer nur geringen Lücke in der Mitte bilden, zu sagen, die beiden Metalle seien in sehr weitgehendem Masse miteinander isomorph.

Ich möchte deshalb im nachfolgenden ersten Teile ein wenig näher untersuchen, welchen Grad der Berechtigung wir einerseits haben, die Mischkristalle in Metallegierungen als kristallinische feste Lösungen aufzufassen, und welche Analogien sich zwischen diesen und den flüssigen Lösungen erkennen lassen, und anderseits, wie weit die Beziehungen zwischen Isomorphismus und Kristallform der Elemente reichen.

Erster Teil.

1. Einer der schwersten Einwände, denen die Theorie der festen Lösungen als völlige Analogie zu den flüssigen von jeher zu begegnen hatte, war der des Fehlens von Diffusionserscheinungen. Ein deutlicher Nachweis, dass solche in der Tat existieren, gelang nur in wenigen vereinzelten Fällen. Gerade hier haben nun die neuern metallographischen Untersuchungen eine wahrhaft erdrückende Fülle von Beweismaterial gebracht. Diffusionserscheinungen wurden zuerst schon in den neunziger Jahren von Roberts-Austen beobachtet, und wir wissen heute, dass die Diffusion in Metallkristallen eine allgemein verbreitete und sehr einfach zu beobachtende Erscheinung ist.

Bei der Kristallisation metallischer Mischkristalle ist es eine ganz regelmässig auftretende und allgemein bekannte Tatsache, dass die ausgeschiedenen Kristallteile sich mit fallender Temperatur nicht mit der Schmelze durch ständige Umsetzung mit derselben bis zum Ende der Erstarrung im Gleichgewicht zu halten vermögen, und deshalb die Zusammensetzung der erhaltenen Kristalle von der Mitte zu den äussern Partien variiert. Diese Zonen gleichen sich nun in ganz derselben Weise durch Anlassen aus wie die Konzentrationsverschiedenheiten in Flüssigkeiten. Es genügt dazu eine Temperatur von 500—800°, um ein Fortschreiten der Reaktion um Millimeter in Tagen oder gar Stunden zu erreichen. Die Beschreibungen erfolgreicher Durchführungen solcher Versuche sind in fast allen neuern metallographischen Arbeiten so zahlreich zu finden, dass es sich nicht lohnt, näher darauf einzugehen.

2. In derselben Weise, wie ferner bei der Bildung flüssiger Lösungen Wärmetönungen auftreten, müssen wir solche auch bei den festen Lösungen erwarten, wenn die Mischkristalle wirklich als solche betrachtet werden dürfen. Diese Wärmetönungen sind nun in der Tat ganz allgemein beobachtet. Die Wärmemengen, welche bei der Bildung und

Zersetzung von Mischkristallen in Erscheinung treten, sind fast allgemein recht beträchtlich und leicht festzustellen. Bei den vielen Durchführungen der thermischen Analyse an Metallegierungen haben gerade sie in sehr vielen Fällen die Auffindung und das Studium der Mischkristalle so einfach und zuverlässig gemacht. Erinnert sei nur an den bedeutsamen thermischen Effekt des Zerfalls der Austenit-Mischkristalle im Stahl.

3. Über den Einfluss der Temperatur auf das Auftreten von Mischkristallen hat kürzlich Tammann[1]) eingehend geschrieben. Er hat hervorgehoben, dass die Fähigkeit, in Mischkristallen zusammen zu kristallisieren, mit der Schmelztemperatur der beiden Komponenten stark zunimmt, und dass bei den meisten Metallpaaren die höher schmelzende Komponente weit mehr von der andern aufnimmt als umgekehrt. Dieser starke Einfluss der Temperatur bestärkt wiederum die rein physikalisch-chemische Auffassung der Mischkristalle als feste Lösungen. Ich möchte in dieser Beziehung noch eine Notiz hinzufügen: Wir haben bei vielen Metallen, wie Thallium, Zink, Zinn, Nickel, Kobalt, Eisen und andern mehrere Modifikationen, die in höherer, resp. niederer Temperatur stabil bei wohl definierten Umwandlungspunkten ineinander übergehen. Es gilt nun für diese Kristallarten mit sehr wenigen Ausnahmen ebenfalls die beim Vergleich zwischen Flüssigkeiten mit Kristallen sehr allgemein beobachtete Regel, dass jedesmal die bei tieferer Temperatur beständigen Modifikationen weit geringeres Lösungsvermögen für andere Elemente verschiedenster Art haben als die bei hoher Temperatur beständigen. Ein altbekanntes Beispiel hierfür bilden die Eisen-Kohlenstofflegierungen; während das bei hoher Temperatur beständige γ-Eisen etwa 4% Kohlenstoff im kristallisierten Zustande zu lösen vermag, löst das α-Eisen jeden falls nicht mehr als höchstens 0·1%. Es zeigen so die bei niedriger Temperatur beständigen Modifikationen eine Annäherung an die niedrig schmelzenden Metalle. Bedenkt man weiter, dass im flüssigen Zustande bisher nicht mehr als eine Lücke in einem gegebenen binären System nachgewiesen wurde, und dass diese Lücken überhaupt in relativ wenigen Fällen auftreten, dass ferner im kristallisierten Zustande zwischen den bei höherer Temperatur beständigen Modifikationen die Lücken sich vermehren und erweitern, dass endlich nach der obigen Regel zwischen den bei niedrigerer Temperatur beständigen Modifikationen eine solche Erweiterung und Vermehrung abermals auftritt, so zeigt auch das direkte Analogien zwischen den flüssigen und kristallinischen Lösungen.

---

[1]) Z. f. Elektroch. 14, 789 (1908).

4. Der nächste Punkt, den ich eingehender behandeln möchte, ist folgender:

Die Entwicklung unserer Anschauungen ist bezüglich der flüssigen Lösungen zu dem Prinzip gekommen: Eine absolute Unlöslichkeit zweier Flüssigkeiten ineinander gibt es nicht. Die Löslichkeit mag geringer sein, als die Genauigkeit unserer Methoden nachzuweisen gestattet — vorhanden ist sie stets.

Wenn wir nun die festen Lösungen in volle Parallele mit den flüssigen stellen wollen, so müssen wir Analoges auch von ihnen sagen. Es sollte danach jeder kristallinische Stoff *A* eine geringe Menge eines jeden andern Stoffes *B* in feste Lösung aufzunehmen vermögen. Würde man auf der andern Seite kristallographische Verhältnisse als das Entscheidende ansehen, so könnte man sich wohl den Fall denken, dass ein regulärer Kristall des Stoffes *A* nicht die geringste Spur eines hexagonalen Stoffes *B* aufzunehmen vermöchte. Nehmen wir als Beispiele einmal statt der Elemente Kochsalz und Wasser, so sollte nach der Theorie der festen Lösungen das reine Chlornatrium beim Ausfrieren aus wässeriger Lösung immer eine gewisse konstante Menge Wasser in fester Lösung aufnehmen. Tatsache ist, dass Kochsalzkristalle bei der Erhitzung unter Wasserabgabe verknistern. Unter letzterer Auffassung müsste man diesen Wassergehalt nicht als mechanische Einschlüsse ansehen, sondern als kristallinisch gelöst.

Betrachten wir nun, in welchem Lichte sich von diesen Gesichtspunkten aus die bei den Beziehungen der Elemente zueinander beobachteten Erscheinungen darstellen, so muss das Ergebnis in der Tat als überraschend bezeichnet werden. Sowohl die von Tammann (loc. cit.) zusammengestellten Resultate der in seinem Institut durchgeführten Untersuchungen, wie auch die zahlreichen Arbeiten von Friedrich, Kurnakow, Wüst, Shepherd, ihren Schülern und zahlreichen andern ältern wie neuern Autoren, ergaben im Gegensatz zu frühern Ansichten eine so ungemeine Verbreitung reichlicher Mischkristallbildung zwischen den Elementen, dass die Abwesenheit solcher geradezu zu den Ausnahmen zu zählen ist. Schon bei meinen Studien über die Zusammenhänge zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Konstitution der Legierungen[1]) fiel mir auf, dass der starke Abfall der Leitfähigkeit, welcher stets die Folge der Bildung von Mischkristallen bei Zusatz eines zweiten Elementes zum Ausgangsmetall ist, bei manchen Metallen immer auftrat ganz ohne Rücksicht darauf, welches Metall zu-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 51, 427 (1906).

gesetzt wurde. Ich kam damals zu dem Resultat: „Die bisher vielfach vertretene Anschauung, dass Isomorphismus bei den Metallen eine äusserst seltene Erscheinung sei, ist danach wohl kaum noch haltbar. Es zeigt sich ferner, dass diese Metalle, z. B. Kupfer, Silber, Eisen, Nickel usw. in kristallisiertem Zustande auch ganz heterogene Elemente wie Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Zinn, Zink, Silicium als Mischkristalle lösen, während diese ihrerseits die umgekehrte Fähigkeit kaum zeigen. Das Auftreten von Mischkristallen scheint daher viel weniger durch die chemische Ähnlichkeit der Elemente, als durch die Fähigkeit des einen (oder beider), andere Elemente in ihre Kristallform hineinzuzwingen, bedingt zu sein.“ Dies hat sich in der Tat in vollem Umfange bestätigt. Ich hatte zuerst zu dieser Gruppe von Metallen die Elemente der Platin- und Eisengruppen mit der anschliessenden Reihe Kupfer—Silber—Gold gerechnet. Bei den niedriger schmelzenden Metallen ist der Bereich der Mischkristallbildung bedeutend geringer. Unter den eingehender studierten Metallen ist das Aluminium zu erwähnen, dessen Leitfähigkeit ebenfalls äusserst abhängig von der Menge der Verunreinigungen ist, und die dementsprechend auch in der Tat eine relativ noch recht hohe Neigung zu Mischkristallbildungen besitzt.

Bei den noch niedriger schmelzenden Metallen wird die Mischkristallbildung weitaus geringer; die Sättigungen treten schon bei wenigen Prozenten Zusatz ein. Vor allen Dingen gehört hierher das Zink und Wismut. Bei Zinn und Blei schien der Grad von Mischkristallbildung im allgemeinen noch geringer und vielfach überhaupt keine Spur des zugesetzten Elementes im Mischkristall aufgenommen zu werden.

Und hier ist es nun, wo man häufig in der Tat in die Lage kommt, die Existenz von Mischkristallen überhaupt zu bezweifeln. Diese Fälle wollen wir uns deshalb etwas näher betrachten. Wir gehen dabei von der Zusammenstellung **Tammanns** aus, welche einen sehr vollständigen Überblick gibt, zum wenigsten was diejenigen Systeme anbetrifft, in denen die Bildung neuer Kristallarten durch Vereinigung der Komponenten nicht auftritt, und welche in der grossen Mehrzahl in seinem Institut untersucht wurden. Beschränken wir uns hier zunächst auf diese Systeme, so erhalten wir nach Abscheidung der Systeme mit neuen Kristallarten (Verbindungen) folgende Zusammenstellung. Es finden sich:

20 Paare, bei welchen schon im flüssigen Zustande sich keine Löslichkeit nachweisen liess,

59 Paare, welche im flüssigen Zustande weitgehend oder vollständig ineinander löslich waren.

Von diesen 59 Paaren waren im kristallisierten Zustande bei:

18 die beiden Elemente vollkommen ineinander löslich,
5 jedes Element in andern erheblich löslich,
15 das eine Element im andern erheblich, das andere jedoch im ersten nicht merklich löslich,
7 beide Elemente ineinander nicht merklich löslich,
14[1]) die Lage der Sättigungskonzentrationen noch wenig oder gar nicht geklärt.

Überzeugt man sich, um welche Metalle es sich handelt in den 7 Fällen beiderseitiger und den 15 Fällen einseitiger Unlöslichkeit, so gelangt man zu folgendem Resultat. Es vermögen im kristallisierten Zustande nicht merklich zu lösen:

Cu das Element: *Bi*.
Ag „ „ *Ni*.
Zn die Elemente: *Al*, *Cd*.
Cd das Element: *Zn*.
Hg die Elemente: *Bi*, *Zn*, *Pb*.
Al „ „ *Sn*, *Si*.
Tl „ „ *Ag*, *Cu*.
Pb „ „ *Sb*, *Cu*, *Ni*.
Sn „ „ *Ag*, *Al*, *Si*, *Cr*.
Bi „ „ *Ag*, *Cu*, *Au*, *Mn*, *Hg*, *Si*, *Sb*.
Sb das Element: *Pb*.
Si die Elemente: *Sn*, *Al*.

Dabei ist diese Aufzählung auch nach Tammanns Auffassung nicht so zu verstehen, als ob in diesen Fällen Mischkristallbildung absolut ausgeschlossen sei, sondern nur, dass sie geringer ist, als die durch thermische und mikrographische Analyse ohne ganz besondere Sorgfalt nachweisbaren Beträge. Diese sind je nach den besondern Umständen von der Grössenordnung von Zehntelprozenten bis zu ganzen Prozenten. Bei der thermischen Analyse zeigt bekanntlich das Verschwinden eines thermischen Effektes auf den Abkühlungskurven bei der eutektischen Temperatur die Grenzkonzentration eventueller Mischkristallreihen an. Nun sind aber die meisten Untersuchungen dieser Methode mit Mengen von etwa 20 g und einer solchen Abkühlungsgeschwindigkeit durchgeführt, dass dem Freiwerden von einer Kalorie pro Gramm nur ungefähr 0·3 Sekunden entsprechen. Die Schmelzwärme der Metalle und damit in erster Annäherung auch der Eutektika bewegen sich in der Grössenordnung von 5—10 Kalorien. Das gibt für Legierungen, welche nur 1% Eutektikum enthalten, pro Gramm 0·05—0·5 Kalorien, d. h.

[1]) Bei Tammann nach Abzug der Systeme mit Verbindungen 15, da er versehentlich *AlSn*, sowohl hier wie in der vorhergehenden Gruppe, aufzählt.

0·015—0·15 Sekunden eutektische Haltezeit. In manchen Fällen, wie z. B. im System Eisen-Kohlenstoff, wo die Bildung einer sehr eisenreichen Verbindung (Fe_3C = 6·7 %) bei nur geringem Kohlenstoffzusatz einen grossen Zusatz an Carbid ausmacht, und obendrein die hohe Zerfallswärme der gesättigten Lösung dieses Carbides im Eisen (Martensit) besonders günstige Verhältnisse schafft, lässt sich die Grenzkonzentration der Mischkristallbildung bis auf Zehntelprozente festlegen. Im allgemeinen aber geht diese Genauigkeit nach dem Vorausgeschickten nicht viel über 1 % hinaus.

Was ferner die mikrographische Methode anbetrifft, so ist es auch mit Hilfe dieser sehr schwer, genauere Aufschlüsse zu erhalten. Die Schlifffläche reiner Metalle zeigt bekanntlich grosse Polygone. Bei der Ätzung werden dieselben je nach der Lage des Schnittes zur Orientierung der einzelnen Kristallindividuen verschieden schnell angegriffen und werden so dem Auge erkennbar. Tatsache ist es, dass selbst sehr reine Metalle nach der Ätzung ausserdem feine Grenzlinien zwischen den Polygonen zeigen, die daher rühren, dass die Kanten der ausgeschnittenen Kristallpolyeder von dem Ätzmittel zuerst angefressen werden. Setzt man nun über die Sättigungsgrenze hinaus fremde Stoffe hinzu, so verbreiten sich zuerst diese Grenzlinien, und erst nachdem sie eine bestimmte Stärke erlangt haben, bildet sich eutektische Struktur aus. Es ist darum unmöglich, scharf zu bestimmen, in welchem Punkte die ursprünglichen feinen Grenzlinien anfangen, wirklich ungelöste Fremdstoffe anzuzeigen.

Schon aus diesen Gründen können die oben aufgezählten Beispiele nicht als Fälle erwiesener Unlöslichkeit angesehen werden. Wir wollen sie uns jetzt etwas näher betrachten.

In der Liste fallen vor allem Kupfer und Silber deswegen auf, weil in all den andern zahlreichen untersuchten Legierungen dieser Metalle stets die Fähigkeit derselben, feste Lösungen (meist sogar in ausgedehntem Masse) zu bilden, erkennbar war. In der Tat müssen wir auch nach einem von Arnold und Jefferson[1]) mitgeteilten Mikrophotogramm einer Legierung von *Cu* mit 0·2 *Bi*, welche das das Kupfer umgebende Wismut nicht scharf abgegrenzt, sondern in die Kupferkörner eingefressen zeigt, und ferner nach den Untersuchungen von Roberts-Austen[2]) eine deutlich nachweisbare Löslichkeit des Wismuts in festem Kupfer annehmen.

Auf der andern Seite ist die so auffällig geringe Löslichkeit des

[1]) Engineering 61, 176 (1896).
[2]) Second and third Report to the alloys research committee.

Nickels in Silber als eine Ausnahmeerscheinung aufzufassen, die gerade durch den Umstand ein besonderes und für die Vergleiche zwischen flüssigen und festen Lösungen lehrreiches Interesse gewinnt, dass auch im flüssigen Zustande zwischen Silber einerseits und den drei Metallen der Eisengruppen eine ganz auffällige Unlöslichkeit besteht, die weder im Verhalten des Kupfers oder Goldes zu diesen Metallen, noch in dem des Silbers zu andern hochschmelzenden Metallen eine Analogie findet. Est ist deshalb wohl zu verstehen, wenn hier auch im kristallisierten Zustande die Löslichkeit unter die nachweisbare Grenze sinkt.

Jedenfalls dürfen uns diese beiden Metallpaare nicht veranlassen, Widersprüche gegen die im übrigen Verhalten der beiden Ausgangsmetalle so deutlich hervortretenden Regeln ihrer grossen „festen Lösungskraft“ zu erblicken.

Es folgen in der Liste die drei analogen Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber.

Bezüglich der Unlöslichkeit von Aluminium in Zink stehen der hier gegebenen Ansicht die Untersuchungen Shepherds[1]) entgegen, welcher reichliche Mischkristallbildung fand.

Auch die Zunahme der Härte des Zinks durch Zusatz von Aluminium deutet auf die Bildung fester Lösungen; ganz neuerdings führten auch Potentialbestimmungen von Puschin[2]) zu demselben Resultat.

Bezüglich der Löslichkeit von Cadmium in Zink und ebenso der von Zink in Cadmium geben neuerdings Kurnakow und Zemczuzny[3]) an, dass nach den in ihrem Institute angestellten Messungen 0·8% Cadmium in Zink und 1·5% Zink in Cadmium in kristallisiertem Zustande löslich sei.

So bleibt aus dieser Gruppe nur das Quecksilber, von welchem ausser den oben angeführten nur wenige andere Legierungen in dieser Richtung untersucht sind.

Bezüglich der Löslichkeit von Silicium in Aluminium gibt Fränkel[4]) nur an, dass bei 0·4% Silicium keine eutektische Haltezeit auf den Abkühlungskurven mehr zu beobachten war, während die mikrographische Analyse keine Entscheidung gab. Der Annahme Gwyers[5]), dass Zinn in Aluminium unlöslich sei, stehen die Resultate Campbells[6]) und

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **9**, 504 (1905).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **56**, 1 (1908).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 149 (1907).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **58**, 154 (1908).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 311 (1906). [6]) Metallurgie **4**, 804 (1907).

Scheffers[1]), welche beide eine Löslichkeit bis zu 20 % Zinn annehmen, entgegen, während allerdings wieder Sapoznikow[2]) aus seinen Härtebestimmungen auf die Abwesenheit fester Lösungen schloss.

Beim System Silber—Thallium gibt Petrenko[3]) an, dass bei 98·5 % Thallium kein Eutektikum wahrnehmbar war, dass aber, da die Umwandlungstemperatur des Thalliums durch Silber nicht verändert wird, Thallium „offenbar" rein ausgeschieden werde. Über die Kupfer-Thalliumlegierungen ist die einzige eingehende Arbeit die von Doerinckel[4]), welche indessen gleichfalls keine Konzentrationen zwischen 90 und 100 % Thallium behandelt.

Das System Blei—Antimon lassen wir hier fort, nachdem die Untersuchung von Gontermann[5]) Umsetzungen innerhalb des kristallisierten Zustandes, welche nur in der Bildung einer neuen Kristallart bestehen können, gezeigt hat.

Bezüglich der Löslichkeit von Zinn und Aluminium in Silicium lassen die Angaben von Fränkel[6]) und von Tamaru[7]) immer noch 1 bis 2 % zu.

Wismut ist unter den Metallen, welche andere Elemente nicht in fester Lösung aufzunehmen vermögen, in der obigen Liste am stärksten vertreten. Gerade hier aber existieren sehr sorgfältige Leitfähigkeitsbestimmungen von Mathiessen[8]), welche am schärfsten die Anwesenheit von festen Lösungen gerade bei geringem Ausdehnungsbereich zu erkennen gestatten[9]). Diese zeigten, dass Silber, Gold und Antimon (ebenso übrigens auch Zinn und Blei) in Beträgen von etwa 0·5 bis 1·0 % von Wismut in fester Lösung aufgenommen zu werden vermögen. Es scheint sehr wahrscheinlich, dass die andern aufgezählten Elemente, deren Verhalten zum Wismut nicht nach der Leitfähigkeitsmethode untersucht wurde, sich ganz analog ergeben würde.

Wismut, ganz ebenso wie Blei und Zinn, scheiden sich im allgemeinen aus den Legierungen mit hochschmelzenden Metallen sekundär in praktisch reinem Zustande anstatt eines Eutektikums ab, und die mikrographische und thermische Analyse hat darum gerade in diesen

[1]) Тамъже 934.
[2]) Journ. russ. physik. chem. Ges. **40**, 665 (1908).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 133 (1906).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 185 (1905).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **55**, 419 (1907).
[6]) Loc. cit.
[7]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **61**, 40 (1909).
[8]) Pogg. Ann. **110**, 190 (1860).
[9]) Vgl. dazu Guertler, loc. cit. S. 430, 431.

Fällen besondere Schwierigkeiten, die Existenz fester Lösungen von geringem Existenzbereich zu erkennen.

Diese Zusammenstellung zeigt wohl schon deutlich, auch ohne dass der Nachweis von Mischkristallbildung schon in allen einzelnen Fällen erbracht ist, mit welchem grossen Grade von Wahrscheinlichkeit wir das Ende dieser kleinen Restzahl von Systemen kommen sehen können, in welchen Mischkristalle nicht nachweisbar waren. Vorläufig bleiben aus der obigen Gruppe eigentlich nur einige Legierungen des Quecksilbers, Zinns und Bleies bestehen, bei denen wir in der Tat von vornherein nach Tammanns Regel, wegen des niedrigen Schmelzpunktes dieser Metalle, besonders geringe Mischkristallbildung erwarten sollten.

Es erübrigt nur noch, auf die 14 Legierungspaare einzugehen, bei denen die Lage der Sättigungsgrenze nach Tammanns Zusammenstellung (cf. die Übersicht S. 803) noch unsicher ist.

Von diesen zeigt das System Kupfer—Gold nach Kurnakow und Zemczuzny[1]) eine ununterbrochene Mischkristallreihe, ebenso sind im Systeme Kupfer—Silber durch Lepkowski[2]), Gold—Nickel durch Levin[3]) und Blei—Wismut und Zinn—Wismut durch die Leitfähigkeitsmessungen Mathiessens[4]) Mischkristallbildungen nachgewiesen. Auf die genaue Lage der Sättigungsgrenzen kommt es uns hier nicht an. Fraglich dagegen erscheint die Existenz von Mischkristallen in den Systemen Cadmium—Wismut, Aluminium—Wismut, Zink—Wismut, Cadmium—Thallium und Zinn—Thallium. Von diesen sind aber die letztern drei auf die Sättigungsgrenze überhaupt noch nicht untersucht. Endlich bleiben die Systeme Zinn—Zink, Zinn—Blei, Zinn-Cadmium und Cadmium—Blei. Diese sind insofern von besonderem Interesse, als hier sogar die Leitfähigkeitsbestimmungen, welche sonst stets der sicherste Verräter von Mischkristallbildung sind, eine solche hier nicht anzuzeigen scheinen. Hierzu tritt noch das oben erwähnte System Zink—Cadmium, in welchem auch die Leitfähigkeit linear verläuft, obwohl, wie oben erwähnt, Kurnakow und Zemczuzny die Feststellung von Mischkristallen mitteilen.

Hiernach sollte man zunächst annehmen, und auch ich habe diese Annahme anfangs gemacht, dass diese Legierungen wirklich mischkristallfrei wären. Die Verhältnisse liegen aber zweifellos anders. Zunächst muss auffallen, dass die Leitfähigkeitsbestimmungen verschiedener

[1]) Loc. cit.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **56**, 285 (1908).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 238 (1905).
[4]) Loc. cit.

Forscher bei diesen Legierungen weit besser übereinstimmen als bei den reinen Metallen selbst (vgl. dazu die Zusammenstellungen im Landolt-Börnstein S. 716—719). Das Beispiel der Wismut—Zinnlegierungen ist hier sehr lehrreich. An der Wismutseite sind die Verhältnisse vollkommen aufgeklärt. Die Aufnahme von 0·5 % Zinn in die Wismutkristalle ist unzweifelhaft. Die Leitfähigkeitskurve von Mathiessen lehrt, dass innerhalb dieses geringen Bereiches von Mischkristallen die Leitfähigkeit von acht Einheiten auf anderthalb Einheiten erniedrigt wird. Bei höhern Zinngehalten verläuft sie nahezu geradlinig. Angenommen nun, man hätte nur die Konzentrationen nicht höher als bis zu einem Gehalt von 99·5 % Wismut herauf untersucht oder wäre von 99·5 %igem Wismut ausgegangen, so würde man für reines Wismut einen Leitfähigkeitswert von etwa 1.3 extrapoliert, und für die Legierungen eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration festgestellt haben. Erst im letzten halben Prozent aber tritt der intensive Anstieg der Leitfähigkeitswerte auf den etwa siebenfachen Wert ein. So erklärt sich die Abweichung der Angaben der einzelnen Forscher für reines Wismut voneinander, welche bis zu 50 % des maximalen Wertes betragen, sehr einfach durch die verschiedene Reinheit des angewendeten Materials. Denken wir uns nun statt des Systemes Wismut—Zinn ein anderes aus der Zahl der obengenannten fünf Systeme, und nehmen wir an, dass dort die Mischbarkeit im kristallisierten Zustand nicht 0·5 %, sondern etwa 0·05 % betrüge, und dass die zur Herstellung der untersuchten Legierungen verwandten Ausgangsmetalle Unreinheiten in diesem Betrage enthielten, so würde es leicht verständlich sein, warum für die Legierungen eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit gefunden wurde, und wir würden gleichzeitig zu dem Schluss kommen, dass die absolut reinen Metalle Leitfähigkeitswerte haben müssten, welche nicht auf der Verlängerung der bei den Legierungen gemessenen geraden Linie liegen, die für das übrige Diagramm gelten, sondern sich bei den höchsten Konzentrationen zuletzt noch etwa um die Hälfte höben.

Unter dieser Voraussetzung müssen in der Tat die Abweichungen der Angaben der einzelnen Forscher über die Legierungsreihen weit geringer sein als für die reinen Metalle, weil erst bei diesen der Einfluss grosser oder geringerer Reinheit des Ausgangsmaterials sich geltend macht.

So gelangt man also zu der Annahme, dass bei jenen Leitfähigkeitsuntersuchungen das untersuchte Gebiet sich nicht bis in die Konzentration der Mischkristallbildung hinein erstreckte, weil das Ausgangs-

material einen wenn auch geringen, so doch die Sättigungskonzentration überschreitenden Gehalt an Unreinheiten aufwies.

Das System Blei—Zinn hat lange Zeit allgemein als Prototyp eines mischkristallfreien Systems gegolten. Nachdem aber Stoffel[1]) die Existenz von Mischkristallen in demselben behauptet hatte, schien es mir lohnend, die ältere umfangreiche Literatur von diesem Gesichtspunkte aus durchzugehen, und, nachdem sich hieraus in der Tat der unzweifelhafte Nachweis von Mischkristallbildung sogar in reichlichem Masse ergeben hatte, diesen Widerspruch gegen die Leitfähigkeitserscheinungen aufzuklären. Ich kam dann[2]) zu einem hypothetischen Zustandsdiagramm, nach welchem bei hoher Temperatur in weiter Ausdehnung gebildete Mischkristallreihen bei tieferer Temperatur auf weit engere Grenzen zurückgingen.

Fast gleichzeitig kamen Rosenhain und Tucker[3]) einerseits und Degens[4]) anderseits zu Resultaten, die sowohl miteinander, wie mit meiner Vermutung im wesentlichen übereinstimmten. Danach besteht in der Tat bei hoher Temperatur reichliche Mischkristallbildung, und ist diese einmal vorhanden, so kann sie auch bei tieferer Temperatur nicht völlig verschwinden, sondern nur gering werden. Damit ist das alte Schulbeispiel, welches seit Beginn der Metallographie als der klassische Typus eines mischkristallfreien Systems gegolten hat, gefallen.

Ganz die gleiche Erklärung findet hiernach auch das System Zink—Cadmium, bei dem offenbar die bei höherer Temperatur, wie oben erwähnt, gefundene Mischkristallbildung bis zu 0·8, resp. 1·5 % bei Zimmertemperatur auf $< 0{\cdot}1\,\%$ sinkt.

Alles in allem ergibt sich durch die nähere Betrachtung derjenigen Systeme, in welchen nach Tammanns Zusammenstellung Mischkristallbildung gering, nicht nachweisbar oder vermutlich nicht vorhanden ist, dass in keinem einzigen Systeme der strenge Nachweis der Abwesenheit merklicher Mischkristallbildung erbracht ist, und dass fast von Tag zu Tag die Zahl der zu dieser Gruppe gehörenden Systeme mehr und mehr zusammenschrumpft.

Dies führt notwendig zu der Überzeugung, dass es nur eine Frage der Zeit und der noch weitern Verfeinerung unserer wissenschaftlichen Methoden ist, um in allen be-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 137 (1907).
[2]) Z. f. Elektroch. **15**, 5 (1909).
[3]) Proc. Roy. Soc. London **81**, 331 (1908).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, Heft 3 (1909).

kannten Legierungen die Existenz von Mischkristallreihen bis zu deutlich erkennbaren Grenzen festzustellen.

Die Absorptionsfähigkeit gegenüber Gasen ist genau dieselbe Erscheinung. Hier ist man viel eher geneigt, von festen Lösungen der Gase in den Metallen zu sprechen. Eine Wasserstoff—Palladiumlegierung unterscheidet sich in keiner Weise prinzipiell von einer Zink—Palladiumlegierung, wenn nur die Temperatur so hoch über den Siedepunkt des Zinks erhöht worden ist, als die gewöhnliche Temperatur über den Verflüssigungspunkt des Wasserstoffes liegt. Alle die in Frage kommenden Gase, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, bilden mit den lösenden Metallen, ebenso wie die Metalle, Mischkristalle oder feste Lösungen. (Es ist dabei — wie auch sonst zwischen Metallen — möglich, dass aus dem Gas und dem Ausgangsmetall in einigen Fällen auch neue Kristallarten entstehen, wie aus Stickstoff und gewissen Metallen Nitride. In diesen Fällen sieht man dieses Nitrid anstatt des Gases als in fester Lösung aufgenommen an).

Höchst bedeutungsvoll ist hier nun noch eine Entdeckung von Benedicks. Benedicks[1]) hat nach meiner Überzeugung unzweifelbar nachgewiesen, dass die bekannte allotrope Kupfermodifikation, das sogenannte Acetatkupfer, nichts anderes ist als eine feste Lösung von Essigsäure oder Kupferacetat in Kupfer. Kupferkristalle vermögen demnach also ganz ausserordentlich verschiedene Moleküle unter Bildung von Mischkristallen oder fester Lösung aufzunehmen. Es ist dies sicherlich der extremste bisher bekannte Fall, doch zweifle ich nicht, dass sich ihm bald ähnliche anreihen werden.

Eine solche Allgemeinheit der Bildung von Mischkristallen muss es notwendig weitaus ungezwungener erscheinen lassen, diese Erscheinung von umfassenden chemisch-physikalischen Gesichtspunkten zu betrachten, und in direkte Parallele mit den flüssigen Lösungen zu setzen.

5. Wir wollen nun schliesslich noch den Beziehungen zwischen Mischkristallbildung und kristallographischem Isomorphismus nachgehen. Diesen Betrachtungen wollen wir speziell die Systeme zugrunde legen, in denen wir reichliche Mischkristallbildung finden. Solche finden wir besonders zahlreich in dem ganzen Gebiet der Metalle der Platin—Eisen- und Kupfer-, Silber-, Goldgruppen, zwischen denen die gegenseitige Löslichkeit im kristallisierten Zustande eine sehr weitgehende ist[2]). Die Kristallographie lehrt uns, dass in der Tat alle diese Elemente regulär

---

[1]) **Metallurgie [1 und 2] 4 (1907).**

[2]) **Vgl. Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chemie 51, 427 (1906).**

kristallisieren, mit alleiniger Ausnahme der natürlichen, hexagonalen Osmium—Iridiumlegierungen und des hexagonalen Allopalladiums, von denen wir hier absehen wollen.

Die Mischkristallbildung zwischen den regulären Elementen zeigt nun merkwürdige Erscheinungen.

Ich möchte für diese folgendes Beispiel[1]) geben: Die drei Metalle Kupfer, Silber und Gold kristallisieren sämtlich nicht nur regulär, sondern auch sämtlich in Oktaedern. Kupfer und Gold bilden auch, wie danach zu erwarten, Mischkristalle miteinander in allen Verhältnissen, ebenso Silber und Gold. Kupfer und Silber hingegen, obgleich ihren kristallographischen Eigenschaften nach vollkommen identisch, und beide mit dem Gold in allen Verhältnissen Mischkristalle bildend, besitzen doch nur eine sehr geringe Fähigkeit, sich zu gemeinsamen Kristallen zu vereinigen. Kupfer-Silberlegierungen mittlerer Konzentration bestehen aus heterogenen Gemengen zweier Kristallarten: schwach silberhaltigem Kupfer und schwach kupferhaltigem Silber, welche sich nicht weiter zu vereinigen vermögen.

Ganz genau dieselben Verhältnisse kehren wieder bei den drei einander noch näher verwandten Elementen: Eisen, Kobalt und Nickel, und den Elementen Mangan und Kupfer, welche sich von beiden Seiten an diese Gruppe anreihen. Bei der Kristallisation aus dem Schmelzfluss bilden je zwei Elemente dieser Reihe paarweise, so wie sie im periodischen System einander folgen, miteinander verschmolzen, ununterbrochene Mischkristallreihen[2]). Daraus könnte man schliessen, dass wie das erste mit dem zweiten, das zweite mit dem dritten, das dritte mit dem vierten, das vierte mit dem fünften isomorph sind, so auch alle andern miteinander isomorph sein müssten. Der tatsächliche Verhalt ist aber der, dass zwar die äussersten Glieder Kupfer mit Mangan, ebenso auch Nickel mit Mangan und Nickel mit Eisen als ununterbrochene Mischkristallreihen kristallisieren, dass aber im übrigen weitgehende Mischungslücken auftreten.

Der kristallographische Isomorphismus ist in diesen Fällen so weitgehend festgestellt, wie nur irgend möglich. Kristallographische Einflüsse sind hier also jedenfalls nicht am Werk gewesen.

Anderseits aber kennen wir bei den flüssigen Lösungen ganz analoge Verhältnisse in grosser Zahl. So sind Blei und Zinn in flüssigem

---

[1]) Nach Arbeiten von **Heycock** und **Neville**, **Osmond**, **Lepkowski** und andern. Zeitschr. f. anorg. Chemie.

[2]) Nach Untersuchungen von **Tammann**, **Levin**, mir und andern. Zeitschr. f. anorg. Chemie.

Zustande in allen Verhältnissen mischbar. Ebenso flüssiges Zinn und flüssiges Zink. Zwischen Zink und Blei besteht jedoch eine weite Mischungslücke. Derartige Erscheinungen sind so allgemein, dass wir an ihnen durchaus nichts Besonderes sehen. Fassen wir die Mischkristalle als feste Lösungen auf, so würde dadurch plausibel gemacht, warum wir auch bei Mischkristallen ganz unabhängig von der Kongruenz der Kristallform innerhalb desselben Kreises isomorpher Elemente bald Mischungslücken finden, bald nicht.

Die erwähnten Beispiele sind durchaus nicht erschöpft. Sehr interessant ist zum Beispiel auch das Verhalten der drei benachbarten Metalle Nickel, Palladium und Platin zu der eben besprochenen Reihe Kupfer, Silber, Gold[1]). Nickel bildet mit den beiden äussern Gliedern Kupfer und Gold ununterbrochene Mischkristallreihen. In Kombination mit Silber ist dagegen die Lücke so ausgedehnt, dass die Bildung von Mischkristallreihen überhaupt schwierig nachzuweisen ist. Palladium hingegen bildet sowohl mit Kupfer und Gold, wie mit Silber ununterbrochene Mischkristallreihen, und Platin endlich zeigt solches Verhalten wieder nur gegenüber Kupfer und Gold, dagegen aber eine weite Mischungslücke gegenüber Silber. Derartige Beispiele lassen sich innerhalb dieser Gruppen noch zahlreich vermehren.

Zwischen den niedrig schmelzenden Metallen ist vollständige Mischbarkeit im kristallisierten Zustande auch unter nahe verwandten Elementen weitaus seltener. Hier ist eigentlich das einzige einwandfreie Beispiel das System Indium—Blei.

Es ist durchaus verständlich, dass zwischen Metallen von verschiedener Kristallform vollständige Mischkristallreihen sich nicht bilden können. Weshalb aber zwei Metalle, wie beispielsweise Kupfer und Silber, die nach allen ihren Eigenschaften einander so nahe stehen, die beide regulär und beide oktaedrisch kristallisieren, die ferner beide mit andern Elementen, wie mit Palladium und Gold ununterbrochene Mischkristallreihen bilden, selbst miteinander heterogene Gemenge von Mischkristallen, die jedesmal nur geringe Gehalte der andern Komponenten aufweisen, miteinander bilden, ist ohne Analogie zu flüssigen Lösungen absolut unverständlich. Bei andern Körpern, Salzen usw. sind ähnliche Erscheinungen nicht unbekannt. Mir scheinen sie aber hier zwischen diesen Elementen ganz besonders markant hervorzutreten. Ich möchte mich deshalb wegen der hier zutage tretenden Unabhängigkeit, der Fähigkeit zusammen zu kristallisieren, von dem kristallographischen Iso-

[1]) Nach Untersuchungen von Doerinkel und Ruer und andern. Zeitschr. f. anorg. Chemie.

morphismus, den von Bruni vorgeschlagenen Ausdrücken anschliessen und mit ihm zwischen Isogonismus und Synmorphismus unterscheiden. Der erstere Ausdruck bezeichnet die vollständige Identität der Kristallform, der zweite die Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden. Nur wo beide gleichzeitig auftreten, haben wir den Isomorphismus in dem bisher gebräuchlichen Sinne des Wortes.

Ein interessantes Gegenstück zu den erwähnten Fällen des vollständigen Isogonismus mit gleichzeitig nur schwach ausgebildetem Synmorphismus bilden Fälle wie das System Thallium—Blei. Das Blei kristallisiert regulär, das Thallium offenbar hexagonal; hier haben wir also vollständig verschiedene Kristallformen. Trotzdem vermag das Blei Thallium bis zu einem Gesamtgehalt von 75% isomorph unter Bildung regulärer Mischkristalle aufzunehmen. Auch das Thallium nimmt etwa 13% Blei auf, so dass nur eine ganz kleine Lücke zwischen den beiden Reihen übrig bleibt. Auch hier scheint die Kristallform wenig Einfluss zu besitzen.

Man hat derartige Erscheinungen vielfach als Isodimorphismus bezeichnet und sieht in dem Auftreten beider Komponenten in je zwei verschiedenen Kristallformen innerhalb gewisser Konzentrationsbereiche etwas dem Polymorphismus reiner Elemente an sich Verwandtes. Das ist zweifellos richtig und trifft auch hier zu, denn es zeigen auch andere Eigenschaften sich völlig verändert. So fand ich bei meinen Messungen der Leitfähigkeit des genannten Legierungssystemes[1]), dass bei Berechnung der Leitfähigkeit der reinen Komponenten aus der der einzelnen Mischkristalle nach der an anderer Stelle[2]) entwickelten Formel beispielsweise sich für das reguläre, in Blei gelöste Thallium ein doppelt so grosser Wert ergibt als dem gewöhnlichen hexagonalen Thallium zukommt.

Ganz dieselben Verhältnisse kehren wieder in zahlreichen andern Systemen, auch wenn die Kristallformen identisch waren. Bekannt ist die Erscheinung, dass das in kristallisiertem Silber gelöst enthaltene Platin in Salpetersäure löslich ist. Eine 70%ige feste Lösung von Eisen in Nickel zeigt, obwohl an Eisen viel reicher als an Nickel, keinerlei chemische Eigenschaften des Eisens und rostet beispielsweise auch nicht an feuchter Luft. Ähnliche Fälle lassen sich in grosser Menge beibringen.

Das, was man als Isodimorphismus bezeichnet, ist also durchaus das Allgemeine und Selbstverständliche. Nur tritt es auch dann auf, wenn

[1]) Guertler, Jahrb. f. Radioakt. 5, 56 (1908).
[2]) Guertler, Z. f. Elektroch. 13, 441 (1907).

gar keine Differenz der Kristallform der beiden Komponenten besteht, und deshalb hat abermals die Kristallographie mit dem Auftreten zweier getrennter Kristallreihen und zwischenliegender Lücke an sich nichts zu tun.

Zweiter Teil.

1. Wir kommen nun auf diejenigen Systeme zu sprechen, in denen durch wechselseitige Einwirkung der beiden Komponenten neue Kristallarten in den Legierungen sich bilden. Bekanntlich ist dies in den meisten Legierungen der Fall, und wir finden offenbar jede erdenkliche Abstufung der Verwandtschaften, sowohl was die Anzahl der in einem gegebenen binären System neugebildeten Kristallarten und die bei ihrer Bildung auftretenden Wärmetönungen anbetrifft, als auch bezüglich des Konzentrationsbereiches, über welche sich die einzelnen Kristallarten ausdehnen. Unterscheiden wir mit Abegg zwischen sog. homöopolaren Verwandtschaften der Elemente — welche sich in der Bildung von Mischkristallreihen oder festen Lösungen äussern — und heteropolaren — welche die Entstehung neuer chemischer Individuen bewirken — so haben wir bei der letztern Art noch zu unterscheiden zwischen der Bildung neuer Kristallarten aus den beiden Komponenten und der Bildung neuer Molekelarten etwa innerhalb einer ununterbrochenen Mischkristallreihe zwischen den beiden Komponenten.

Sobald die neugebildeten Kristallarten nur ein enges Konzentrationsbereich für sich allein homogen erfüllen, und obendrein die betreffende Zusammensetzung einfachen atomistischen Formeln entspricht, lässt sich nichts dagegen einwenden, diese neu entstandenen Kristallarten ohne weiteres als Verbindungen zu bezeichnen. Im andern Fall ist es aber schwer und vielfach bislang unmöglich, in einer über ein ausgedehntes Konzentrationsbereich sich erstreckenden Kristallart eine mehr oder weniger im kristallisierten Zustande dissociierte Verbindung festzustellen. Die uns hierzu bisher zur Verfügung stehenden Mittel sind mehr oder weniger problematisch und haben häufig zu Trugschlüssen geführt. Es stehen sich hier zwei extreme Ansichten gegenüber, die sich kurz folgendermassen skizzieren lassen:

a. Innerhalb jedes neuen Mischkristallgebietes existiert zum mindesten eine neue Verbindung, welche für das Bestehen dieser neuen Kristallart die notwendige Vorbedingung ist. Eine gewisse Konzentration besteht mehr oder weniger aus dieser Verbindung allein in wenig dissociiertem Zustande. Die übrigen Konzentrationen innerhalb dieses Gebietes entstehen durch Aufnahme überschüssiger Mengen der einen oder der andern Komponente in kristallinischer Lösung.

b. Dritte Kristallarten entstehen einfach auf die Weise, dass in der gegenseitigen Mischkristallbildung zweier Komponenten nicht eine, sondern mehrere Lücken im kristallisierten Zustande auftreten. Solche von zwei Lücken umgrenzte Kristallarten stehen dann also isoliert als neue von den übrigen unterschiedenen Kristallarten da. In welchem Zustande sich aber innerhalb dieser kristallinischen Lösungen die einzelnen Moleküle und Atome befinden, ob überhaupt Moleküle neuer Verbindungen vorliegen, wie weit diese dissociiert und wie weit sie associiert sind, sind weitere selbständige Fragen.

Vereinzelt besteht wohl auch noch die Ansicht, dass Mischkristallbildung, d. i. Isomorphismus zwischen Verbindungen und Elementen ein Unding sei. Dass diese Ansicht unhaltbar ist, beweisen die vielen Fälle (besonders Antimonide, Arsenide, Silicide, Sulfide), bei denen einerseits gar kein Zweifel daran bestehen kann, dass wir in den betreffenden Kristallarten wirklich Verbindungen im üblichen Sinne des Wortes vor uns haben, bei denen aber gleichwohl die Existenz fester Lösungen, sowohl auf Seiten des Ausgangsmetalles, wie der Verbindung über ein erhebliches Konzentrationsbereich unanfechtbar erwiesen ist. Es muss deshalb auch die Möglichkeit gelten, dass diese Mischkristallbildung lückenlos wird. Derartiges scheint vorzuliegen zwischen Eisen und der Verbindung Fe_2Si[1]) und anderseits auch zwischen den beiden Verbindungen $AlAg_2$ und $AlAg_3$[2]). Die Möglichkeit eines exakten Nachweises ist jedoch aus den oben gegebenen Gründen unmöglich, da in diesen Fällen natürlich die Verbindungen in die festen Lösungen der reinen Komponente (oder andern Verbindung) eingehen, in der sie dann mit unsern Hilfsmitteln nicht mehr nachweisbar sind.

Bis heute haben wir bekanntlich noch keine Methoden, die den Zustand der Atome und Moleküle innerhalb kristallinischer Lösungen mit Gewissheit zu erkennen gestatteten[3]). Eine Entscheidung dieser Fragen ist darum gegenwärtig noch nicht möglich. Die auf gewisse Erscheinungen der heterogenen Gleichgewichte — z. B. Maxima und Minima der Schmelz- oder Umwandlungskurven — gegründeten Schlüsse sind unzuverlässig und haben zu mancherlei Irrtümern geführt.

Wir wollen demnach hier zunächst die Atome und Moleküle völlig

---

[1]) Guertler und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 163 (1906).

[2]) Petrenko, Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 49 (1905).

[3]) Wenn sich eine von mir früher gegebene theoretische Erwägung (loc. cit. 431 a. a. O.) zutreffend erweist, sollte die Existenz einer Verbindung innerhalb einer Mischkristallreihe sich durch ein Maximum der Leitfähigkeit und ihres Temperaturkoeffizienten erkennen lassen.

ausser Betrachtung lassen und vor allem auf Fälle, wo man etwa in einer ununterbrochenen Mischkristallreihe zweier Metalle, wie beispielsweise Nickel und Eisen aus bestimmten Anzeichen auf die Existenz von Verbindungen in diesen Mischkristallen schliessen zu müssen geglaubt hat, nicht eingehen. Wir wollen lediglich die Anzahl und Ausdehnung neu auftretender Kristallarten betrachten.

Zunächst drängt sich entsprechend dem Grundsatz, dass die Kristalle jedes reinen Elementes im Gleichgewicht mit beliebigen andern Phasen einen endlichen Gehalt an diesen in fester Lösung aufnehmen, der Analogieschluss auf, dass auch diese neuen Kristallarten sämtlich nicht auf eine punktförmige Konzentration beschränkt seien. Dies würde bedeuten, dass etwa eine Verbindung wie Kochsalz, sowohl Chlor wie Natrium bis zu einem gewissen Gehalt im Überschuss zu lösen vermöchte, eine Anschauung, die für die Genauigkeit mancher Atomgewichtsbestimmung bedenklich sein könnte. Wem indessen diese Annahme anfänglich wenig glaubhaft scheinen mag, der muss sich vergegenwärtigen, dass bei derartigen Verbindungen, bei welchen äusserst heftige heteropolare Verwandtschaftskräfte zur Äusserung kommen, im allgemeinen die homöopolaren Verwandtschaften, welche eine Ausdehnung der einzelnen Kristallbereiche bewirken, besonders schwach ausgebildet sind. Bei den Metallegierungen bemerken wir aber eine ausserordentlich variable Abtönung aller Stufen von homöopolarer und heteropolarer Verwandtschaft Zwischen Elementen, die einander fernstehen, wie Natrium und Blei oder Zink und Arsen, finden wir zahlreiche verschiedene Kristallarten, von denen jede praktisch auf einen Konzentrationspunkt beschränkt zu sein scheint. In andern Systemen, wie etwa Eisen—Silicium, sehen wir die Konzentrationsbereiche der einzelnen Kristallarten sich schon erweitern. Bei einem System, wie etwa Aluminium—Magnesium, finden wir nur noch eine einzige neue, dafür aber weit ausgedehnte Kristallart. Systeme endlich, wie Silber—Kupfer, zeigen die festen Lösungen der beiden Metalle selbst über weitere Konzentrationsbereiche ausgedehnt eine neue Kristallart aber nicht auftreten. Den Schluss bilden die zahlreichen Systeme, in welchen nur eine einzige Kristallart den gesamten Kozentrationsbereich umfasst.

Diese einzelnen Fälle in rohem Schema dargestellt, indem auf horizontalen Strecken, welche die Konzentration von 0—100 % angeben sollen, die Ausdehnung der einzelnen Kristallarten durch schwarze Striche angedeutet ist, ist in Fig. 1 gegeben. Sie zeigt augenfällig den kontinuierlichen Übergang zwischen den extremen Fällen. Dass vielfach in den Realfällen der Bereich der einzelnen Kristallarten recht unregel-

mässig verteilt erscheint, und wir auf der einen Seite eine weit stärkere Ausdehnung der Kristallphasen haben als auf der andern, wie die für viele Legierungen typische Fig. 2 zeigt, bringt keine prinzipielle Veränderung der Sachlage.

1) Typus etwa *Na—Pb*
2) „ „ *Fe—Si*
3) „ „ *Al—Mg*
4) „ „ *Ag—Cu*
5) „ „ *Au—Pt*

Fig. 1.

Häufiger, kombinierter Typus.

Fig. 2.

In den ausgedehntern Kristallarten erscheint vielfach jede einzelne Konzentration innerhalb der Phase gleichwertig, und es scheint unmöglich, aus den Umwandlungsformen dieser Phasen im Temperaturkonzentrationsdiagramm überhaupt auf eine bestimmte Verbindung zu schliessen. Dies hat verschiedene Forscher, so Shepherd dahin geführt, überhaupt die Notwendigkeit, dass jede zwischen zwei Metallen gebildete neue Kristallart jedenfalls eine Verbindung enthalten müsse, wie dies beispielsweise die Tammannsche Schule annimmt, zu bestreiten. Ein typischer Fall für derartige Schwierigkeiten ist das Problem der Kupfer-Zinklegierungen, an dem schon so zahlreiche Forscher mit stets andern Resultaten ihren Scharfsinn erprobt haben. Bekanntlich steht Zink im periodischen System neben der Horizontalreihe Mangan—Eisen—Kobalt—Nickel—Kupfer. In dieser Reihe finden wir zwischen je zwei benachbarten Metallen Bildung einer ununterbrochenen Mischkristallreihe ohne Äusserung heteropolarer Verwandtschaftskräfte. Im System Kupfer—Zink finden wir dagegen plötzlich sechs voneinander gesonderte Kristallarten, und es ist begreiflich, dass die bei ihrer Bildung in Erscheinung getretenen, immerhin noch relativ schwachen heteropolaren Verwandtschaftskräfte durch die homöopolaren, welche sich in der Erweiterung der einzelnen Kristallbereiche geäussert haben, überwuchert, nicht klar zu erkennen sind.

Eine Beobachtung, die ich bei der Vorbereitung eines ausgedehntern metallographischen Werkes wiederholt gemacht habe, möchte ich hier nur kurz erwähnen. Die auf den Schmelzkurven gefundenen Maxima entsprechen merkwürdig oft den Formeln einfacher Verbindungen wohl nahezu, doch betragen die Abweichungen in vielen Fällen deutlich mehr als die von den Autoren angegebenen Fehlergrenzen.

Alles in allem muss bei einem Überblick über das ganze Reich

der Metallegierungen, wo wir die Ausdehnungsbereiche der einzelnen Kristallarten über alle erdenklichen Massstäbe variieren sehen, die Annahme plausibel genug erscheinen, dass die Beschränkung einer Kristallart auf einen strengen Konzentrationspunkt theoretisch unmöglich ist.

2. Trotzdem wäre diese Auffassung kühn, wenn wir nicht zuverlässige Anhaltspunkte dafür hätten. Wir wollen uns nun nach diesen umsehen:

Eine bekannte in Legierungen häufig auftretende Erscheinung sind die sogenannten Umhüllungen. Wenn eine bei höherer Temperatur aus der Schmelze ausgeschiedene Kristallart bei weiterer Abkühlung bei einer gewissen nonvarianten Gleichgewichtstemperatur mit der Schmelze unter Bildung einer neuen Kristallart reagiert, so ist es eine regelmässig wiederkehrende Erscheinung, dass wegen der ungenügenden Diffusion im kristallisierten Zustande die bei der Reaktion entstehende Kristallart die zuerst vorhandene umhüllt und die weitere Reaktion zwischen den nunmehr umhüllten ursprünglichen Kristallen und der Schmelze durch die ungenügende Diffusion im kristallisierten Zustande verhindert.

Besonders lehrreiche und sorgfältig durchgeführte Beispiele sind die von Voss[1]) studierten Nickel-Blei- und Nickel-Magnesiumlegierungen, wobei ich besonders auf die Figg. 4 und 6 Tafel VI des Originales verweisen möchte.

Nun aber beschränken sich gerade derartige Kristallarten in zahlreichen Fällen praktisch jede auf einen einzigen Konzentrationspunkt. Es ist trotzdem den betreffenden Autoren gelungen, durch längeres Anlassen von mehrern Stunden oder Tagen die Reaktion zwischen den ursprünglichen Kristallen und der Schmelze, trotz der sie trennenden neuen Kristallart, teilweise oder vollkommen zu Ende zu führen. Dies ist nur möglich, wenn die Schmelze und die erste Kristallart durch die zweite Kristallart hindurch zueinander hin diffundieren konnten. Dazu aber ist notwendig, dass diese zweite Kristallart sowohl die erste wie die zweite im Überschuss zu lösen vermochte, wodurch eine Variabilität der Zusammensetzung dieser Kristallart über ein endliches Konzentrationsbereich erwiesen ist.

In gleicher Weise vollziehen sich auch zahlreiche Reaktionen zwischen drei Kristallarten glatt durch die einzelnen trennenden Kristalle hindurch.

3. Es mag nützlich sein, auch hier wie bei den reinen Metallen ein wenig den Einfluss der Kristallform auf die Ausdehnungsbereiche der Kristallarten zu betrachten.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 57, 34 (1908).

Verwenden wir die wenigen Beispiele, die wir als verlässlich ansehen können, so finden wir auch hier, dass die kristallographischen Einflüsse ausserordentlich gering zu sein scheinen. Kupfer, Kupferoxydul und Kupfersulfür, Cu_2Se und Cu_2Te kristallisieren sämtlich in regulären Oktaedern. Trotzdem besteht zwischen Kupfer und diesen vier Verbindungen nur sehr geringe Mischkristallbildung. Dass überhaupt zwischen Verbindungen und Elementen Mischkristallbildung eigentlich etwas Unmögliches sei, lässt sich ja, wie gesagt, nicht mehr halten. Wissen wir doch anderseits, dass das hexagonale Cu_3As und das hexagonale Cu_3Sn beide reichlich löslich in den Kupferkristallen sind.

Im regulären γ-Eisen löst sich das reguläre FeS kaum, das rhombische (oder hexagonale) Fe_3C reichlich.

Besonders interessant ist das System Wismut—Tellur. Beide Elemente, sowie ihre in der Natur in schönen Kristallen vorkommende Mischung, der Tetradymit von der Zusammensetzung Bi_2Te_3, kristallisieren mit dem sehr gleichmässigen Achsenverhältnis:

$$\text{Tellur} \quad a:c = 1:1\cdot3298,$$
$$\text{Wismut} \quad a:c = 1:1\cdot3564,$$
$$\text{Tetradymit} \quad a:c = 1:1\cdot5871.$$

Man hielt deshalb den Tetradymit für eine isomorphe Mischung der beiden Elemente. Die sorgfältige Untersuchung von Moenkemeyer[1]) bewies aber, dass hier eine Verbindung Bi_2Te_3 mit stark ausgeprägtem maximalem Schmelzpunkt vorliegt, und Mischkristallbildung in dem System überhaupt äusserst begrenzt ist.

Derartige Beispiele bieten die Legierungen viele, so dass kein Zweifel darüber sein kann, dass auch hier kristallographische Beziehungen ohne entscheidenden Einfluss sind.

Aus solchen und ähnlichen Fällen können wir jedenfalls schliessen, dass die Kristallformen als solche mit der Ausdehnung auch der neuen Kristallarten sehr wenig zu tun haben und jedenfalls nicht mehr als bei den festen Lösungen der Ausgangskomponenten selbst.

4. Unser Problem beschränkt sich darum auf rein physikalisch-chemische Gesichtspunkte.

Die einzige Trennung, die sich noch begründen liesse, wäre gemäss den in Fig. 1 dargestellten Übergängen die, dass man eine Grenze zöge zwischen den Systemen, in denen nur die Kristallarten der beiden Ausgangskomponenten auftreten, und solchen, bei denen neue Kristallarten sich zeigen, das heisst also in Fig. 1 zwischen 3 und 4. Aller-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 415 (1905).

dings muss sofort auffallen, dass der Unterschied zwischen 4 und 5 und 2 und 3 auch nicht grösser ist.

Wir wollen uns aber doch diesen Übergang zwischen 3 und 4 etwas näher ansehen. Wir nehmen als Beispiel das schon erwähnte System Thallium—Blei und gehen vom Thallium aus, dem wir sukzessive Blei zusetzen. Nachdem wir die Sättigungskonzentration des Bleies in Thallium überschritten haben, tritt die gesättigte Lösung von Thallium in Blei auf. Wir finden die Eigenschaften beider Metalle völlig verändert. Das Blei in Thallium gelöst, war hexagonal, jetzt finden wir bei der Lösung von Thallium in Blei diese Mischung regulär. Andere Eigenschaften finden sich, wie weiter oben dargelegt, ebenso verändert. Wüssten wir nicht, ob von diesem gesättigten Mischkristall eine kontinuierliche Mischungsreihe hinüberleitete zum reinen Blei, so würden wir offenbar im Zweifel sein, ob derselbe eine neue selbständige Kristallart ist, oder ob er ein Endglied einer sich an das Blei anschliessenden festen Lösung ist.

Welches ist denn überhaupt das Kriterium, welches uns ohne Kenntnis der vollständigen Ausdehnung der festen Lösungen und des eventuellen Vorhandenseins von Lücken Auskunft darüber geben könnte, ob ein vereinzelter Kristall von einer gegebenen Konzentration eine selbständige neue Kristallart oder gar „chemische Verbindung“ repräsentiert oder mit einer der beiden Komponenten zusammenhängt? Wir werden antworten, dass wir von einer chemischen Verbindung prinzipiell neue chemische und physikalische Eigenschaften erwarten, während in flüssigen oder festen Lösungen nur eine gewisse Modifikation des Lösungsmittels bis zu einem gewissen Grade möglich ist. Sind aber wirklich die Kriterien so entscheidend, dass wir aus ihnen allein eine Entscheidung gewinnen können?

Betrachten wir daraufhin einmal die Eigenschaften der Legierungen, zunächst die chemischen. Wir wissen, dass Elemente, die einander im periodischen Systeme fern stehen, neue Kristallarten unter Äusserung starker, heteropolarer Verwandtschaften bilden, auch die entstehenden Produkte in ihrem chemischen Verhalten teils nach der Richtung grösserer Beständigkeit teils nach der höherer Reaktionsfähigkeit von denen der Komponenten abweichen. Wir finden jedoch alle Abstufungen zu schwächern und schwächern Unterschieden, und beispielsweise die in den Kupfer-Zinklegierungen enthaltenen Kristallarten weichen in ihrem chemischen Verhalten wenig von dem der Komponenten ab. Wir können sogar sagen, dass bei der Mehrzahl der Legierungen die neuentstandenen Kristallarten sich in ihrem chemischen Verhalten kaum mehr oder gar

weniger von ihren ursprünglichen Metallen unterscheiden, als etwa stark kohlenstoffreicher, gehärteter Stahl (eine feste Lösung von Kohlenstoff in Eisen) von reinem Eisen selbst. Von den chemischen Unterschieden zwischen freien Metallen und denselben in andern kristallinisch gelöst (wie zwischen Eisen und Eisen in Nickel, Platin und Platin im Silber) war schon die Rede. Derartige Erscheinungen sind über das ganze Reich der Metallegierungen verbreitet, so dass man ihnen auf Schritt und Tritt begegnet.

Betreffend der elektrischen Leitfähigkeit habe ich an anderer Stelle gezeigt[1]), dass die Bildung neuer Kristallarten mit einer starken Erniedrigung der Leitfähigkeit verbunden ist. In den festen Lösungen, welche sich an die reinen Metalle anschliessen, ist indessen diese Erniedrigung sogar noch intensiver.

Bezüglich der Härte ist bekannt, dass die neuen Kristallarten sich durch höhere Sprödigkeit und Härte vor den Komponenten auszeichnen; die Untersuchungen von Benedicks[2]) und von Kurnakow und Zemczuzny[3]) haben jedoch gezeigt, dass auch in den festen Lösungen beim Ausgehen von den reinen Komponenten die Härte stark ansteigt.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der Dichte, die ohnehin mit der Härte und dem Grade der chemischen Verwandtschaft nach den Darlegungen von Beketow[4]), Richards[5]) und Kurnakow und Zemczuzny[6]) eng verknüpft sind.

Am interessantesten ist der Wärmeinhalt; bei starker, heteropolarer Verwandtschaft sehen wir die Metalle sich vielfach mit explosionsartiger Heftigkeit und unter Feuererscheinung verbinden. Je näher die Elemente jedoch einander stehen, desto mehr nimmt die Energie ihrer Vereinigung bekanntlich ab. Bei einem System wie Blei—Zinn ist sie sogar so schwach geworden, dass ein halbes Jahrhundert lang den verschiedensten Forschern die heteropolare Affinität völlig verborgen blieb, bis es in allerneuester Zeit Degens[7]) gelang, sie zu entdecken. Näheres über die Wärmeverhältnisse dieser Legierung habe ich andernorts gegeben[8]).

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 82 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 529 (1901).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **60**, 1 (1908).
[4]) Journ. russ. physik. chem. Ges. **20**, 525 (1888); **28**, 212 (1896).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 169 (1902); **42**, 129 (1903); **49**, 15 (1904).
[6]) Loc. cit. S. 36.
[7]) Loc. cit.
[8]) Z. f. Elektroch. 1909.

Interessant ist in diesem Zusammenhange auch das System Eisen—Chrom[1]), in welchem zuerst nur Mischkristalle metastabil sich bilden, dann aber allmählich die heteropolare Affinität sich geltend macht, eine neue Kristallart hervorruft und die Ausdehnung der festen Lösungen zurückdrängt.

Ganz allgemein sehen wir, dass die aus einander fernstehenden Elementen gebildeten Kristallarten, welche andern bekannten chemischen Verbindungen, wie Phosphiden, Oxyden, Halogeniden noch nahe stehen, die physikalischen und chemischen Eigenschaften wesentlich Neues zeigen, dass aber, je näher die Elemente einander rücken, diese Verschiedenheiten mehr und mehr verblassen und zuletzt weit zurückstehen hinter denjenigen Veränderungen, welche durch die Bildung der festen Lösungen, die hier gleichzeitig durch die Verstärkung der homöopolaren Affinitäten mächtiger und mächtiger zur Ausbildung kommen, verursacht werden.

Wir können deshalb in einer neuen, selbständigen Kristallart a priori nichts prinzipiell Neues sehen gegenüber den beiden Kristallreihen welche sich an die Komponenten selbst anschliessen. Die Bildung neuer Kristallarten ist darum zunächst nichts anderes als das Auftreten zweier Mischungslücken im kristallisierten Zustande und unterscheidet sich von den Systemen ohne neue Kristallarten, doch mit Mischungslücke nicht anders, als wie diese Systeme von denen mit ununterbrochener Mischbarkeit im kristallisierten Zustande.

Solche Fälle, wie die schon erwähnten Blei-Zinnlegierungen, wo die heteropolare Verwandtschaft an der äussersten Grenze der Wahrnehmbarkeit steht, und solche Fälle, wie die im Stahl auftretenden metastabilen Zustände des Zementites, zeigen deutlich, wie sich hier die heteropolaren Verwandtschaften in das Reich des nicht Wahrnehmbaren verlieren. Besonders schön zeigen sich die Erscheinungen bei den Antimon-Zink- und Antimon-Cadmiumlegierungen. Hier sehen wir Kristallarten eben auftreten, um gleich darauf durch das Auftreten anderer stabilerer Kristallarten wieder vernichtet zu werden. Sie haben kaum Zeit zu entstehen und uns von ihrer Existenzmöglichkeit, wenn auch nur im metastabilen Zustande, Kunde zu geben, um gleich darauf von dem fallenden Vorhange unsern Augen wieder entzogen zu werden. Wir gehen gewiss nicht falsch, weder die heteropolare, noch die homöopolare Affinität in irgend einem System als völlig abwesend

[1]) Treitschke und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie 55, 402 (1907).

anzusehen, sondern vielmehr in dem ganzen Reiche eine unendliche Mannigfaltigkeit und ein vielgestaltiges Widerspiel dieser beiden entgegengesetzten Gewalten in allen erdenklichen Abstufungen zu erblicken.

Zusammenfassend gelangen wir zu folgendem Resultat:

Die Entscheidung der Frage, ob die Mischkristalle zwischen den Elementen richtiger zu dem Begriff des Isomorphismus in Beziehung zu setzen oder als feste Lösungen mit den flüssigen Lösungen analog anzusehen seien, fiel sehr zugunsten der letztern Auffassung aus.

Das allgemeine Auftreten von sehr intensiven Diffusionsvorgängen in den Mischkristallen, das Auftreten von starken Wärmetönungen bei ihrer Bildung, ferner der deutliche Einfluss der Temperatur auf ihr Auftreten zeigen sich völlig analog den bei flüssigen Lösungen beobachteten Wirkungen.

Mischkristallfreie Legierungen gibt es nicht. Die wenigen binären Systeme, in denen bisher eine Aufnahme des zweiten Metalles durch das erste in fester Lösung noch nicht nachweisbar war, lassen sich schon heute auf eine verschwindend kleine Zahl reduzieren. Hieraus ergibt sich abermals völlige Analogie mit den flüssigen Lösungen.

Auf der andern Seite zeigt sich der Einfluss der Kristallform der Komponenten auf die Mischkristallbildung ausserordentlich schwach. Wir finden häufig zwischen zwei Elementen von völlig identischer Kristallform, welche auch beide mit einem dritten ununterbrochene Mischkristallreihen bilden, sehr geringe gegenseitige feste Löslichkeit.

Bezüglich der aus den Elementen neugebildeten Kristallarten ist folgendes zu sagen: Der Einfluss der Kristallform zeigt sich hier ebenso gering. Wir finden reichliche gegenseitige kristallinische Löslichkeit z. B. zwischen regulären Elementen und hexagonalen Verbindungen und vermissen sie zwischen solchen von gleicher Kristallform.

Andererseits erscheinen auch diese neuen Kristallarten niemals auf eine punktförmige Konzentration beschränkt. Beweisend sind hierfür die zahlreichen Reaktionen zwischen Kristallen, die sich durch diese Kristalle hindurch vollziehen und deshalb nicht ohne Diffusion und somit Löslichkeit in diesen Kristallen möglich sind.

Es besteht ferner ein vollkommen kontinuierlicher Übergang von solchen Kristallarten, welche sich auf sehr enge Bereiche und obendrein von der Zusammensetzung atomistischer Formeln beschränken

und deshalb als Verbindungen zweifellos anzusprechen sind, zu solchen mit mehr und mehr ausgedehntem Konzentrationsbereich. Mit diesem Übergange vollzieht sich gleichzeitig ein ganz gradueller Verlust aller Eigenschaften, welche die chemischen Verbindungen in charakteristischer Weise von ihren Komponenten unterscheiden. Deshalb finden wir bei schwacher heteropolarer und starker homöopolarer Verwandtschaft auch die Veränderung aller Eigenschaften innerhalb einzelner fester Lösungen häufig stärker, als von einer festen Lösung zur andern, speziell auch, wenn das Lösungsmittel in einem Fall ein Element, im andern eine zusammengesetzte Kristallart ist.

Boston, Institute of Technology
23. Mai 1909.

Über den Zustand von Stoffen in absoluter Schwefelsäure.

(Erwiderung an Oddo und Scandola.)

Von

A. Hantzsch.

(Eingegangen am 18. 8. 09.)

Vor einiger Zeit haben Oddo und Scandola in einer gleichbetitelten Veröffentlichung[1]) geglaubt, die Differenzen zwischen ihren und meinen Mol.-Gewichtsbestimmungen in absoluter Schwefelsäure sowie meinen Nachweis von der Ungenauigkeit ihrer Versuche[2]) durch die entgegengesetzte Behauptung paralysieren zu können, dass ihre Beobachtungen und Erörterungen völlig richtig, meine Versuche dagegen „ungenau und fehlerhaft“ seien.

Im folgenden wird die Ungenauigkeit und Fehlerhaftigkeit der Versuche von Oddo einwandfrei dargetan werden. Dieser Nachweis hätte sofort erbracht werden können, wenn es sich nicht empfohlen hätte, gewisse Punkte gemeinsam mit meinem längere Zeit von Leipzig abwesenden Mitarbeiter, Herrn Dr. Waldemar Fischer, aufzuklären. Ich statte demselben für seine Mitwirkung bei dieser Richtigstellung meinen besten Dank ab.

Inzwischen ist noch eine dritte Arbeit von Oddo und Scandola, und zwar nach Einreichung dieser Abhandlung erschienen[3]). Ich habe jedoch den Text der letztern absichtlich unverändert gelassen und werde die Entgegnung auf die dritte Arbeit, da sie nur in der Gazz. chim. publiziert ist, ebenfalls nur in diesem Journal veröffentlichen.

Die wesentlichste Differenz zwischen Oddos und meinen Resultaten besteht in folgendem:

Nach meinen, zuerst mit Dr. Martin Lehmann und sodann mit Dr. Waldemar Fischer ausgeführten vielen hundert Bestimmungen, liegt das scheinbare Mol.-Gewicht der in Schwefelsäure als Elektrolyte ohne Zersetzung gelösten Stoffe, namentlich der Alkalisulfate, innerhalb

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 138 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 257 (1908).

[3]) Gazz. chim. [2] **39**, 1 (1909).

des untersuchten Konzentrationsgebietes stets mehr oder minder über der Hälfte und im allgemeinen etwas unter dem Zweidrittelwert. Nach Oddo und Scandolas ursprünglichen und wiederholten Versuchen sollen diese Stoffe dagegen nur mit der Hälfte der berechneten Mol.-Gewichte gelöst werden. Nach ihrer Untersuchung über die Fehlerquellen sei es „völlig ausgeschlossen, dass bei diesen Versuchen ein grober Fehler begangen worden ist", sie „wollen ihn daher bei Hantzsch suchen" und glauben, ihn durch eine geradezu einzig dastehende Kombination vom Richtigen und Unrichtigen im folgenden gefunden zu haben (loc. cit. S. 151):

Aus den ersten (geringsten) Konzentrationen berechnen sich, was ganz richtig ist, aber von mir schon vorher gefunden und hervorgehoben worden ist, häufig abnorm hohe Werte der Mol.-Gewichte. Da bei Anwendung anhydridhaltiger Schwefelsäure noch abnormere Werte gefunden werden, seien diese Anfangswerte überhaupt, also auch aus meinen sämtlichen Versuchsreihen auszuschalten; alsdann erhalte man stets annähernd die halben Werte der Mol.-Gewichte.

Diese Behauptungen enthalten eine ganze Reihe von Irrtümern und unrichtigen Schlüssen.

Zuerst tritt die oben zuerst erwähnte Abnormität bei vielen Stoffen, vor allem bei den Alkalisulfaten, nach meinen zahlreichen Versuchen gar nicht auf; so dass schon deshalb Oddo und Scandolas Erklärung gerade für diese wichtigsten und einfachsten Sulfate versagt, also nicht richtig sein kann. Zweitens habe ich die von Oddo als neu hervorgehobene Wirkung anhydridhaltiger Säure schon längst beobachtet und in meiner ersten Veröffentlichung[1]) auf diese Fehlerquelle hingewiesen, ihre Ursache erklärt und auch später noch wiederholt betont, dass zur Vermeidung dieses Fehlers zu jeder annähernd absoluten Säure vor ihrer Verwendung so lange Wasser tropfenweise hinzuzufügen ist, bis sie über das Schmelzpunktsmaximum auf einen etwas niedrigern Schmelzpunkt gebracht worden ist. Diese Fehlerquelle kommt also für meine Versuche niemals in Betracht, und Oddos hierauf bezügliche Versuche sind ganz überflüssig; sie bestätigen nur, was ich längst gefunden habe. Es ist daher ebenso leichtfertig als unbegründet, meinen Bestimmungen einen Fehler unterschieben zu wollen, den ich ausdrücklich ausgeschlossen habe, und sie dadurch als fehlerhaft in Misskredit zu bringen.

Ähnliches gilt von dem anschliessenden Satze von Oddo und Scandola, dass die Anfangskonzentrationen in Hantzschs Versuchsreihen weggelassen werden müssten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 258 und 267 (1908).

Auch hier habe ich, wieder längst vor Oddo, die bekanntlich auch in andern Fällen beobachtete Tatsache aufgefunden, dass für manche (aber durchaus nicht alle) Stoffe selbst in nicht anhydridhaltiger, sondern in spurenweise wasserhaltiger Säure „die Anfangswerte abnorm hohe Mol.-Gewichte ergeben“; ich habe sogar deshalb selbst bisweilen „die Mol.-Gewichte unter Ausschaltung der Anfangswerte berechnet[1])“.

Wieder will Herr Oddo diese von mir bereits berücksichtigte Erscheinung neu entdeckt haben und sie zu einer Diskreditierung meiner Versuche verwerten; denn hierauf beziehen sich die folgenden wörtlich zitierten Sätze: „Das ist die Beobachtung, die Herrn Hantzsch entgangen ist; daher kommt es auch, dass sowohl seine Berechnungen als auch seine theoretischen Schlussfolgerungen ungenau sind“. Herr Oddo hat also dieselben Fehlerquellen, die ich selbst aufgefunden, diskutiert und vermieden habe — ohne von alledem Kenntnis zu nehmen —, meinen Versuchen unterstellt und glaubt, dadurch einen „groben Fehler“ in meinen Arbeiten nachgewiesen zu haben.

Ein solches Verfahren charakterisiert sich durch sich selbst. Ich will nur noch gelegentlich hinzufügen, dass Oddo, der danach verschiedene wichtige Teile der von ihm ebenso abfällig als unrichtig kritisierten Arbeit gar nicht gelesen haben kann, glaubt, mir den „Vorwurf nicht ersparen zu können, dass ich den (italienischen) Originaltext seiner Abhandlung nicht gelesen und deshalb nicht wortgetreu zitiert habe (loc. cit. S. 145)“. Wenn Herr Oddo aber schliesslich behauptet (loc. cit. S. 152), dass alle Anklagen, die ich gegen seine Arbeit gerichtet habe, vollständig unbegründet sind, so kann gezeigt werden, dass dieselben völlig begründet sind, und dass nicht meine, sondern seine Beobachtungen und theoretischen Schlussfolgerungen ungenau sind.

Wie E. Beckmann neuerdings gezeigt hat[2]), lassen sich Versuchsfehler bei ebullioskopischen Mol.-Gewichtsbestimmungen am deutlichsten dadurch nachweisen, dass man in jeder Versuchsserie die Einzelbestimmungen auf die Differenzen der eingewogenen Substanzmengen und der Siedepunktserhöhungen bezieht. Dieses Verfahren wurde, mutatis mutandis, nach dem freundlichen Rate von Herrn E. Beckmann, sowohl auf meine als auch auf Oddos kryoskopische Versuchsreihen angewandt. Von den zahlreichen Berechnungen seien, als besonders wichtig, zunächst die der Alkalisulfate angeführt. Hierbei sind Oddos Versuche auch mit der Konstanten von Oddo (68) berechnet, obgleich diese, wie später gezeigt wird, ebenfalls ungenauer ist, als meine Konstante (70).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 52 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 249 (1908).

Um Raum zu sparen, sind nur die aus den Einzelkonzentrationen neu berechneten Mol.-Gewichte angeführt und die aus Oddos und meinen Versuchsreihen erhaltenen Zahlen nebeneinandergestellt. Der Beginn einer neuen Versuchsreihe ist durch einen Strich, besonders starke Abweichungen sind durch ein Ausrufungszeichen markiert.

Saures Kaliumsulfat. Mol.-Gew. = 136.

Oddo und Scandola[1])		Hantzsch, Lehmann und Fischer[2])	
Mol.-Gew. gef.	% des ber. Mol.-Gew.	Mol.-Gew. gef.	% des ber. Mol.-Gew.
80·0	58·6	83·5	61·4
91·4	67·2	84·6	62·0
73·3 (!)	52·4	82·0	60·3
79·5	58·2	Ferner noch 11 Einzelbestimmungen[3])	
75·6	55·6	81·5	60·0
53·9 (!)	39·6		
Saures Natriumsulfat. Mol.-Gew. = 120.			
70·3	58·6	80·8	67·9
59·9	49·9	73·1	60·9
62·2	51·8	75·0	62·5
73·5	61·2	69.5	57·8
Saures Ammoniumsulfat. Mol.-Gew. = 115[4]).			
52·9	51·5	64·0	55·7
62·5	54·3	64·9	56·4
53·6	46·6	67·3	58·6
63·6	55·0	57·0	49·6
57·7	50·2	69·0	60·0
92·9 (!)	80·8	66·7	58·0
30·3	26·4		
67·7	58·9		
58·7	51·1		
38·8 (!)	33·7		

Wie man sieht, schwanken die aus Oddos Bestimmungen erhaltenen Zahlen beim Kaliumsulfat von 54—91, beim Natriumsulfat von 60—73 und beim Ammoniumsulfat gar von rund 30—93, während meine Werte von Kaliumsulfat zwischen 81—85, von Natriumsulfat zwischen 70—81 und von Ammoniumsulfat zwischen 57—69 liegen. Oddos Bestimmungen sind also nicht „richtig", sondern ganz ungenau. Jedenfalls können aus so schlechten Einzelbestimmungen überhaupt keine bestimmten Regeln, geschweige denn die Behauptung abgeleitet werden,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 146 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 277 (1908).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 43 (1909).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 278 (1908) und **62**, 629 (1908).

dass Alkalisulfate mit der Hälfte ihrer Mol.-Gewichte in Lösung seien. Dagegen bleiben meine Zahlen auch nach der neuen Berechnungsart genügend konstant, um den nach Oddo angeblich unrichtigen Satz nach wie vor als richtig zu erweisen: die Alkalisulfate erscheinen nicht mit dem halben, sondern mit einem etwas unter dem Zweidrittelwert liegenden Mol.-Gewicht. Ganz dasselbe ergibt sich aber auch nach der neuen Berechnungsart für Diazoniumsulfat sowie für andere von mir untersuchte, unzweifelhaft unverändert als Sulfate gelösten Stoffe, namentlich auch für Sauerstoffverbindungen, wie Wasser und Äther, die deshalb als Hydronium- und Diäthylhydroniumsulfat, $H_2OH \,.\, SO_4H$ und $(C_2H_5)_2OH \,.\, SO_4H$, in der Lösung anzunehmen sind.

Auch meine Erklärung für die scheinbar abnorm hohen, dem Zweidrittelwert sich nähernden Mol.-Gewichte bleibt genau so bestehen, wie ich sie bereits in meiner ersten Arbeit[1]) gegeben habe.

Die als saure Sulfate in Schwefelsäure unverändert gelösten Stoffe sind als solche praktisch fast vollständig zur Hälfte dissociiert — was Oddo wieder mit Unrecht als seine „Entdeckung“ und in anscheinendem Gegensatz zu meiner Auffassung als neu hinstellt (loc. cit. S. 152). Wenn diese Salze aber nicht die halben, sondern höhere Mol.-Gewichte ergeben, so wird diese scheinbare Abnormität dadurch veranlasst, dass das durch die sauren Sulfate $R \,.\, SO_4H$ gebildete Ion SO_4H das in dem gut leitenden Monohydrat bereits in merklichen Mengen vorhandene Ion SO_4H zurückdrängt, dadurch die Gesamtzahl der Ionen verringert und deshalb für die gelösten Sulfate scheinbar eine geringere Dissociation, also höhere Mol.-Gewichte ergibt, die sich dem Zweidrittelwert nähern.

Wenn daher Oddo (loc. cit. S. 145) sagt, ich nähme den Dissociationsgrad zu $^1/_3$, also das Mol.-Gewicht der Sulfate in Schwefelsäure zu $^2/_3$ an, so ist auch diese Behauptung wieder unrichtig; sie beweist nur wieder, dass Oddo meine Arbeiten, bzw. meine oben kurz wiederholte Erklärung gar nicht gelesen hat, obgleich sie in meiner Zusammenfassung und Diskussion der Resultate mehr als eine Seite (loc. cit. S. 304—305) einnimmt.

Es ist ferner wiederholt betont worden (loc. cit. 1. Mitteilung S. 278; 2. Mitteilung S. 629), dass diese Salze annähernd mit einem meist etwas unter dem Zweidrittelwert liegenden Mol.-Gewicht erscheinen. Damit ist bereits beantwortet, was Oddo (loc. cit. S. 145) „nicht versteht“; nämlich, dass Hantzsch den Dissociationsgrad des sauren Ammoniumsulfates näher an ein Drittel liegend hat annehmen können“. Es handelt sich eben um die Durchschnittswerte der Mol.-Gewichte von Alkali- und Ammoniumsulfaten; und wenn Oddo und Scandola

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 61, 304 (1908).

es ferner auch nicht verstehen, dass es ganz unzulässig ist, nur einen Stoff (Ammoniumsulfat) zum Vergleich heranzuziehen, weil sie bisher nur diesen einen Stoff untersucht hatten, so wird ein solcher Standpunkt und seine Begründung wohl nicht nur mir allein unverständlich bleiben.

Die Mol.-Gewichtsbestimmungen Oddos von Pyridin und Anilinbasen erfordern eine besondere Behandlung.

Zunächst erhält man durch Berechnung aus den Einzelkonzentrationen folgende Prozentzahlen der berechneten Mol.-Gewichte:

Pyridin	Oddo[1]	52·2	46·2	62·7 ‖	53·4	48·0			
	Hantzsch[2]	54·2	51·7	54·0					
Chinolin	Oddo	50·1	47·6 ‖	48·5	41·0				
	Hantzsch	54·1	51·3	50·4					
Acridin	Oddo	49·1	47·5	55·0	56·9 ‖	54·0	47·7	103·9 (!)	44·4
	Hantzsch	57·8	52·4	37·1 (!)	73·7	53·1			

Sieht man davon ab, dass beiden Autoren beim Acridin eine offenbar fehlerhafte, mit (!) bezeichnete Bestimmung untergelaufen ist, so schwanken Oddos Zahlen auch hier wieder viel stärker, als die meinen. Dies gilt auch für seine nicht im einzelnen angeführten Versuche mit andern Basen, so z. B. mit *o*-Toluidin und Tripropylamin.

Viel wichtiger ist es aber, dass Oddo eine eigentlich selbstverständliche, dennoch aber von mir wiederholt betonte Vorsichtsmassregel ausser acht gelassen und dadurch gerade bei den obigen Basen unrichtige, und zwar zu niedrige Mol.-Gewichte erhalten hat.

Alle Stoffe, aus deren kryoskopischem Verhalten in Schwefelsäure Schlüsse von allgemeiner Bedeutung gezogen werden, müssen durch Wasserzusatz völlig unverändert regeneriert werden[3]), da sonst durch Sulfierung, Zersetzung usw. die Mol.-Gewichte unrichtig und zu niedrig gefunden werden.

So habe ich deshalb meine Schlüsse nur aus meinen Versuchen mit Alkalisulfaten und einigen andern notorisch unzersetzt gelösten Stoffen gezogen und absichtlich verdächtige Stoffe, wie Pyridinbasen und die nicht negativ substituierten Anilinbasen ausgeschaltet; denn wenn ich auch einige derselben nachträglich untersucht habe, so geschah dies nur, um die von Oddo erhaltenen absoluten Zahlen nachzuprüfen, oder den allfälligen Einfluss kleiner Wassermengen in solchen hygroskopischen Basen zu untersuchen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 140—144 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 627 (1908).
[3]) Vgl. z. B. Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 285 (1908) u. a. O.

Herr Oddo hat dagegen Pyridin und Anilinbasen ohne Wahl untersucht, und aus ihren scheinbaren Mol.-Gewichten ohne Prüfung Schlüsse gezogen, mit deren Hilfe er meine Resultate als unrichtig nachweisen will. Tatsächlich werden diese Stoffe aber bereits unter den Versuchsbedingungen merklich sulfuriert, wie sich aus folgendem ergibt:

Lösungen von Anilin, Pyridin und Acridin in einer zu Mol.-Gewichtsbestimmungen verwendbaren Schwefelsäure wurden, um jede Erhitzung beim Zusatz von Wasser zu vermeiden, zunächst mit einer Lösung von festem Kohlendioxyd und Äther, und dann erst mit Eiswasser versetzt; hierauf wurde die wässerige Schicht mit reinem Baryumcarbonat und Barythydrat neutralisiert und alsdann in allen Fällen Barytsalze der betreffenden Sulfonsäuren in deutlich wahrnehmbaren Mengen erhalten. Die Lösungen dieser Basen in Schwefelsäure enthalten also nicht ausschliesslich die reinen Sulfate, sondern auch Sulfosäuren und Wasser; sie müssen daher zu niedrige Mol.-Gewichte ergeben. Oddos Mol.-Gewichtsbestimmungen mit diesen Basen sind also wertlos und seine daraus gezogenen Schlüsse unhaltbar.

Und wenn nach Oddo und Scandola auch einige aliphatische Amine ähnlich niedrige Mol.-Gewichte ergeben sollen, so wären diese Angaben erst durch genauere Versuche zu erhärten; denn die Versuche der genannten Autoren sind nicht nur ungenauer, sondern ergeben auch durchschnittlich immer etwas niedrigere Werte, als meine genauern Bestimmungen. Diese Versuche können aber auch deshalb hier übergangen werden, weil ganz unabhängig von ihnen das folgende, allein wesentliche Resultat feststeht:

Als Grundlage zur Mol.-Gewichtsbestimmung können nur die in Schwefelsäure sicher völlig unzersetzt gelösten Sulfate der Alkalimetalle und die ihnen nicht verwandten quaternären Ammoniumsulfate, nicht aber die Salze von Pyridin- und Aminbasen dienen.

Nun erscheinen aber die Alkalisulfate auch nach Oddos letzten Bestimmungen nie mit dem halben, sondern mit etwas höherm Mol.-Gewicht; nach meinen zahlreichen Bestimmungen aber stets mit 60—66% des berechneten Mol.-Gewichtes. Mein Satz ist also vollkommen richtig: Alle unzweifelhaft und ausschliesslich als saure Sulfate gelösten Stoffe erscheinen wie das Wasser annähernd mit Zweidrittel-Mol.-Gewichten, die meist unter diesen Werten liegen, ohne jedoch bis auf die Hälfte zu sinken.

Die Versuche Oddos, durch die er diesen Erfahrungssatz bestreiten will, sind also teils an sich ungenau, teils mit ungeeigneten, das ist par-

tiell zersetzten Stoffen angestellt worden und daher ebenso bedeutungslos, wie seine daraus gezogenen Schlüsse.

Ähnliches gilt für die Konstante der Gefrierpunktserniedrigung. Dieselbe ist von mir in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem von R. Knietsch aus der latenten Schmelzwärme der berechneten Werte mit Hilfe von zwölf verschiedenen Stoffen zu 70·0 bestimmt worden. Oddo und Scandola haben nur mit Hilfe von Sulfurylchlorid und Phosphorylchlorid die Konstante 68·1 erhalten. Meine Ansicht, dass dieser durch zwei flüchtige, gegen Wasser empfindliche Säurechloride erhaltene Wert ungenauer ist, als der meinige, der mit zahlreichen festen, luftbeständigen und gut kristallisierenden Stoffen (Mono-, Di- und Trinitrobenzolen, Nitromethan, Pikrinsäure, Phtalsäureanhydrid, Dimethylsulfat, Tellur) gewonnen wurde, soll nach Oddo auf einem „unglaublichen Versehen" beruhen (loc. cit. S. 149). Dass das Versehen auch hier nicht auf meiner Seite liegt, zeigt sich wieder sehr deutlich, wenn meine, bzw. Dr. Lehmanns und Dr. Fischers[1]) Versuchszahlen einerseits und Oddo und Scandolas Zahlen anderseits nach der oben berechneten Differenzmethode umgerechnet werden. Erstere verändern sich dadurch nur ganz wenig, was man schon daraus ersehen kann, dass sie bereits nach der alten Berechnung fast konstant sind; letztere ergeben folgendes:

Mol.-Depressionen.

Von Oddo und Scandola berechnet:						Aus Einzelbestimmungen berechnet:				
$POCl_3$	65·1	68·3	72·5			65·1	68·3	74·4		
SO_2Cl_2 a.	66·5	69·5	70·8	71·9		66·5	72·8	73·4	74.4	
b.	65·1	65·9	66·9	67·4	67·0	65·1	72·9	73·3	72·1	63·9
Mittelwert	68·1					Mittelwert	70·2			

Oddo und Scandolas Konstante ist also, aus den Einzelbestimmungen berechnet, fast genau so gross, wie ich sie gefunden habe, nämlich im Mittel zu 70·0. Dennoch erklären Oddo und Scandola (loc. cit. S. 149) „bewiesen zu haben, dass ihre Konstante (68·1) genau ist, ... und dass sie sie bei allen Versuchen beibehalten werden".

Warum Oddo stets viel ungenauere und häufig sehr stark schwankende Mol.-Gewichte erhalten hat, vermag ich natürlich nicht zu ermitteln. Da meine früher geäusserte Vermutung, dass einige der von Oddo und Scandola untersuchten, sehr hygroskopischen Stoffe, vor allem Pyridinbasen, nicht völlig trocken gewesen seien, nach Oddos neuesten Versuchen nicht mehr in Betracht kommt[2]), so dürfte demnach

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 270 (1908) und **65**, 501 (1909).

[2]) Dagegen war Oddos Methode, Pyridin und Aminbasen durch etwas rauchende Schwefelsäure zu trocknen, mit Recht als höchst merkwürdig zu bezeichnen,

vielleicht Oddos Apparat, der mit der Hand gerührt wird, und dessen Thermometer volle 31°, diese aber nur in Zehntelgradeinteilung umfasst, erheblichere Fehlerquellen besitzen als mein automatisch gerührter Apparat mit einem in Hundertstelgrad geteilten Thermometer. Dies sei aber nur unter Reserve angeführt. Ich habe überhaupt nur die Tatsache, nicht deren Ursache feststellen wollen.

Zusammenfassung.

Der Vergleich der Arbeiten von Oddo und Scandola mit den meinigen ergibt folgendes:

Oddo und Scandola haben in meinen Arbeiten überhaupt keinen experimentellen Fehler finden können; sie haben dafür, wie in der Gazz. chim. ausführlich gezeigt werden wird, mit Hilfe einer nie publizierten Dissertation, deren Resultate von mir selbst als unrichtig erklärt worden sind und mit Hilfe eines ebenfalls von mir bereits berichtigten Versehens eines meiner Mitarbeiter meine Arbeiten diskreditieren wollen.

Die Arbeiten von Oddo und Scandola enthalten dagegen zahlreiche Fehler und daraus abgeleitete unrichtige Behauptungen.

Erstens ist die molare Gefrierpunktserniedrigung der Schwefelsäure etwas zu niedrig gefunden worden.

Zweitens sind viele Einzelbestimmungen sehr schwankend und ungenau, die daraus ermittelten, meist zu kleinen Mol.-Gewichte also unzuverlässig.

Drittens sind die Bestimmungen von Pyridin- und Anilinbasen unrichtig und ebenfalls zu klein, weil sich diese Basen in Schwefelsäure chemisch etwas verändern (sulfurieren).

Viertens ist falsch die aus den drei vorhergehenden unrichtigen Versuchen gefolgerte Behauptung, dass die Sulfate mit der Hälfte ihrer Mol.-Gewichte gelöst seien, und dass meine höhern (etwas unter dem Zweidrittelwert liegenden) Werte unrichtig und durch einen Anhydridgehalt der Säure veranlasst worden seien.

Fünftens ist unrichtig die Behauptung, dass man meine höhern Mol.-Gewichte durch Weglassung der Anfangswerte auf die Hälfte der

---

da ihre Brauchbarkeit erst erwiesen werden musste. Solange dies nicht geschehen war, war es keineswegs selbstverständlich, dass das durch die geringe Menge rauchender Schwefelsäure gebildete Gemisch von viel saurem Aminsulfat und wenig Pyrosulfat die sehr stark hygroskopischen freien Amine völlig zu entwässern vermag. Übrigens haben Oddo und Scandola Picolin und Piperidin nicht nach ihrer neuen, warm empfohlenen Methode, sondern wie üblich über Kali entwässert.

berechneten Mol.-Gewichte reduzieren könne. Richtig ist hieran nur das, was von mir wiederholt hervorgehoben, aber von Oddo und Scandola übersehen worden ist, dass die Mol.-Gewichte mancher, aber keineswegs aller Stoffe einen Gang aufweisen und dann mit zunehmender Konzentration langsam sinken.

Endlich wird die Hydroniumtheorie — wieder mit Unrecht — für unrichtig erklärt, weil Oddo und Scandola teils ihre unrichtigen Versuche für richtig halten, teils meine zahlreichen richtigen Versuche geflissentlich ignorieren, aus denen diese Theorie gefolgert werden muss.

Somit bleibt von den Angriffen von Oddo und Scandola gegen die Richtigkeit meiner Versuche und meiner Erklärung des Zustande der in Schwefelsäure gelösten Stoffe auch nicht ein einziger bestehen Angesichts dieses Tatbestandes darf ich ruhig dem Urteile der Leser die Entscheidung überlassen, auf welcher Seite die mir von Oddo und Scandola vorgeworfene „Suggestion“ und die „groben experimetellen Fehler“ zu finden sind.

Physikalisch-chemische Studien am Zinn. VIII.

Von

Ernst Cohen.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 7. 09.)

Die Forcierkrankheit.

Einleitung.

1. Als ich im vorigen Jahre auf der Naturforscherversammlung in Köln das Ergebnis meiner Untersuchungen mitteilte, über die ich in der siebenten Abhandlung unter obigem Titel[1]) in dieser Zeitschrift berichtete, lenkte Herr Kollege Guido Goldschmiedt in Prag meine Aufmerksamkeit auf eine Erscheinung, die von einem seiner Schüler, dem leider zu früh dahingegangenen Dr. R. von Hasslinger gemacht und in einer Abhandlung: „Über eine neue Form von Zinnpest"[2]), beschrieben worden war. Herr Goldschmiedt regte mich dazu an, die betreffenden Untersuchungen aufzunehmen, zumal es Herrn von Hasslinger, wie sich sogleich ergeben wird, nicht gelungen war, eine Erklärung für die beobachteten Erscheinungen zu finden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Kollegen Goldschmiedt auch an dieser Stelle für die mir gegebene Anregung zu danken, sowie auch für das liebenswürdige Entgegenkommen, mit dem er mir sämtliche Gegenstände aus dem Nachlass des Herrn Dr. von Hasslinger zur Verfügung stellte.

2. Da ich bei Wiederholung der betreffenden Versuche die von Hasslingerschen Beobachtungen bis in Einzelheiten bestätigen konnte, gebe ich zunächst die oben erwähnte Beschreibung der Tatsachen mit von Hasslingers eigenen Worten wieder; zur bequemern Übersicht habe ich die einzelnen Versuche, die von Hasslinger beschreibt, sowie einige der wichtigsten Bemerkungen mit Nummern (in Klammern) versehen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, **625** (1908).

[2]) Sitzungsber. Kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien. Math. Naturw. Klasse 117, Abt. IIb 501 (1908).

„Vor einiger Zeit machte ich an einem aus Weissblech verfertigten Luftkompressor, als ich denselben nach einer etwa zweijährigen Pause wieder einmal benutzen wollte, die Wahrnehmung, dass derselbe nicht mehr dicht war. Eine nähere Besichtigung lehrte, dass die Lötnähte, welche mit Zinn gelötet waren, sämtlich aufgerissen waren (vgl. Fig 1, nach einer photographischen Aufnahme des Kompressors, den Herr

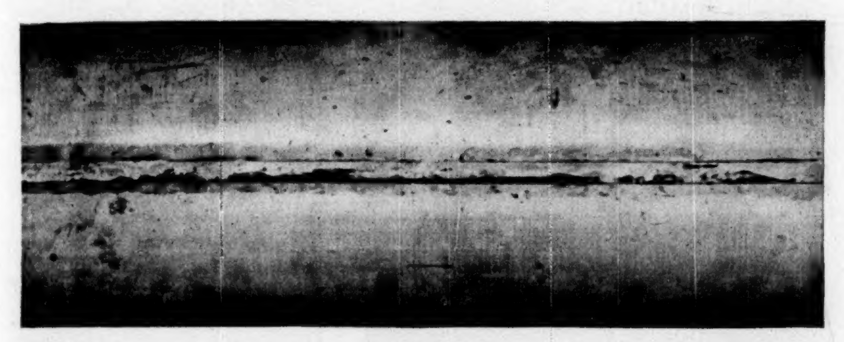


Fig. 1.

Goldschmiedt mir freundlichst zugesandt hatte, Cohen) und eine kristallinische Beschaffenheit angenommen hatten, und auch der Zinnüberzug des Eisenbleches wies auf der ganzen Oberfläche eine körnige Beschaffenheit und mattes Aussehen auf.

Eine Untersuchung unter dem Mikroskop zeigte nur, dass die Körner der Oberfläche auch kristallinische Struktur aufwiesen, doch gelang es mir nicht, festzustellen, welchem System die Kristalle angehörten.

Es war unter diesen Umständen naheliegend, daran zu denken, dass dieses Gefäss von der Zinnpest ergriffen sei, und es sich also um die graue Modifikation des Zinns handle. Doch hatte diese Annahme von vornherein nicht viel Wahrscheinliches für sich, da das Gefäss die ganze Zeit über im Laboratorium aufbewahrt worden war, und die mittlere Temperatur dieses Laboratoriums, welches ja im Winter geheizt ist, gewiss nicht unter 20° betragen konnte. Ich konstatierte daher zunächst mit Hilfe eines Maximum-Minimumthermometers die Temperaturgrenzen des Ortes, an welchem dieses Gefäss aufbewahrt war.

Es war dies im Winter, während das Laboratorium geheizt wurde, und ergab diese Bestimmung die Grenzen 16 und 45° (**1**). Die hohe Temperatur von 45° ist dadurch zu erklären, dass der Aufbewahrungsort ein Brett unmittelbar unter der Zimmerdecke war, woselbst die Luft bei der Heizung durch einen eisernen Ofen natürlich sehr hohe Temperaturen annahm.

Um etwas weiteres über diese Sache zu erfahren, versuchte ich nun, andere Zinnstücke mit diesem Gefäss zu infizieren, und dies gelang vortrefflich (**2**). Um einen Aufschluss darüber zu erhalten, bei welcher Temperatur eventuell ein Umwandlungspunkt gefunden werden könnte, und um auf diese Weise dieses veränderte Zinn mit dem bekannten grauen Zinn vergleichen zu können, bewahrte ich einige frisch geimpfte Zinnstücke bei verschiedenen Temperaturen auf. Die Temperaturen waren etwa 7, 19 und 37°. Es erwies sich aber, dass bei allen diesen Temperaturen eine Umwandlung, von der Impfstelle beginnend, sich ziemlich kreisförmig fortpflanzte, und zwar betrug das Wachstum der auf diese Weise matt und körnig gewordenen Partie in den ersten Tagen ca. 3—5 mm pro Tag. Einen Einfluss der verschiedenen Temperaturen konnte ich dabei nicht konstatieren (**3**). Dagegen war es auffällig, dass das Wachstum der matten Stellen am Zinn desto langsamer wurde, je weiter die betreffende Stelle von der Impfstelle entfernt war. An den Rändern dieser Stellen konnte man immer deutlich einzelne Risse unterscheiden, die gegen die ältern Stellen zu immer dichter wurden, und in einer gewissen Entfernung vom Rande einer solchen „Impfzone“ war dann das Zinn in kleinen Warzen vollständig kristallinisch, wie es das beigegebene Bild (Fig. 2) zeigt. Dieses ist eine im auffallenden Lichte bei ca. zehnfacher Vergrösserung aufgenommene Photographie.

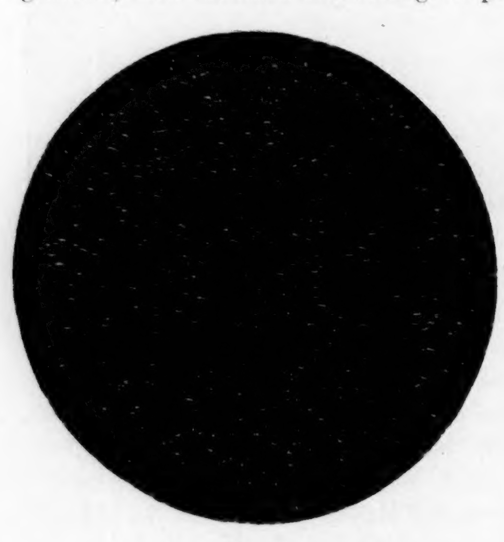


Fig. 2.

Ich dachte nun daran, dass es sich hier möglicherweise um eine Kristallisation handeln könne (**4**), sofern vielleicht die bisher untersuchten dünnen, gewalzten Zinnmembranen (Zinnübergang auf Weissblech keine kristallinische Struktur aufwiesen.

Um diese Frage zu entscheiden, goss ich aus reinem Zinn eine kleine, ebene Platte. Dieselbe zeigte natürlich nach dem Erstarren vollständig kristallinisches Gefüge. Nun polierte ich eine Seite der-

selben mittels eines Polierstahles und versuchte, ob vielleicht diese polierte Fläche, welche ausserordentlich dünn auf kristallisiertem Zinn auflag, von untenher eine analoge Veränderung erleiden würde. Nachdem dies durch längere Zeit nicht der Fall war (**5**), wurde versucht, diese Fläche mit etwas von meinem grauen Zinn zu impfen, und bereits am nächsten Tage zeigte sich um die Impfstelle ein matter Fleck, der genau so, wie dies früher für den auf Weissblech befindlichen Zinnüberzug beschrieben wurde, sich vergrösserte und auch genau das gleiche Aussehen zeigte (**6**).

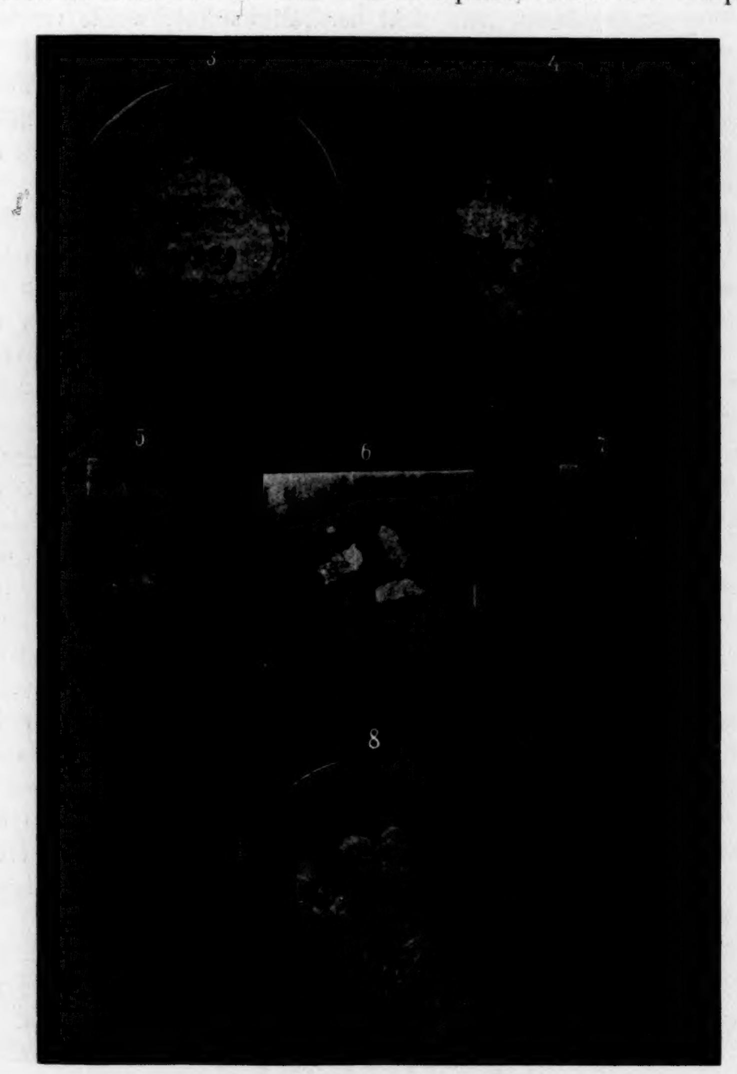
Ein Versuch, sogenannte reine Zinnfolie (Stanniol), welche etwa 0·25 % Blei enthielt, zu infizieren, gelang vortrefflich, und wurden hier genau dieselben Beobachtungen gemacht, wie früher angegeben (**7**). Nur wäre hier zu bemerken, dass die Veränderungen nicht nur auf der infizierten Seite, sondern auch auf der Rückseite in gleicher Weise sichtbar waren. Die mattgewordenen Stücke fielen bei leichter Erschütterung aus dem Stanniolstück heraus, und liessen sich solche Stückchen leicht mit dem Finger verreiben (**8**).

Erhitzte man ein von dieser Art Zinnpest ergriffenes Stückchen Zinn, so blieb das matte Aussehen bis zum Schmelzpunkt bestehen; nach erfolgter Schmelzung und Wiedererstarrung nahm das Zinn sein normales Aussehen wieder an (**9**). Ein Versuch, den Schmelzpunkt eines derartig veränderten Zinns zu bestimmen, ergab einen Wert von etwa 205°, wogegen nach der gleichen Methode der Schmelzpunkt der unveränderten Zinnfolie aus der unmittelbaren Umgebung einer solchen Impfzone zwischen 231 und 232° gefunden wurde. Doch möchte ich für die Richtigkeit dieser letztern Angabe nicht voll einstehen, da die mir zu Gebote stehenden Mengen veränderten Zinns sehr klein waren, und ich auch nicht die Sicherheit hatte, dass es sich in den zu den Schmelzpunktsversuchen verwendeten Proben immer um ein bereits vollständig verändertes Zinn handelte, oder ob nicht etwa ein Gemisch gewöhnlichen Zinns mit verändertem vorlag.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, ist es mir nicht gelungen, die beobachteten Erscheinungen auf uns bereits bekannte ähnliche zurückzuführen und auf diese Weise eine Erklärung dafür zu geben. Es blieb mir daher nichts anderes übrig, als meine Beobachtungen einfach in dieser deskriptiven Form mitzuteilen, und möchte ich nur noch bemerken, dass ich gern bereit bin, an Interessenten Probestückchen eines mit dieser neuen Form der „Zinnpest" infizierten Zinns zu übersenden."

Bis soweit die Mitteilungen von von Hasslinger.

3. Ich fing zunächst damit an, die von von Hasslinger beschriebenen Versuche zu wiederholen. Bringt man etwa 10 mg seines „infizierten“ Stanniols auf eine Weissblechplatte, darauf eine Glasplatte



Figg. 3—8.

und zur Erzielung einer bessern Berührung ein Gewichtsstück, so tritt bei Zimmertemperatur bereits nach einem Tag die Erscheinung deutlich auf, wie Fig. 6 (in natürlicher Grösse) zeigt. Die mit dem

Stanniol in Berührung gewesenen Stellen werden matt und kristallinisch.

Versucht man, das Stanniol von der Weissblechplatte durch blosses Schütteln zu entfernen, so gelingt dies nicht. Das Stanniol ist ganz mit der Platte verwachsen, man erhält den Eindruck, dass neugebildete Kristalle in der Oberfläche der Platte mit kristallinischen Stanniolteilchen verwachsen sind; vollständige Trennung gelingt nur mittels eines scharfen Rasiermessers.

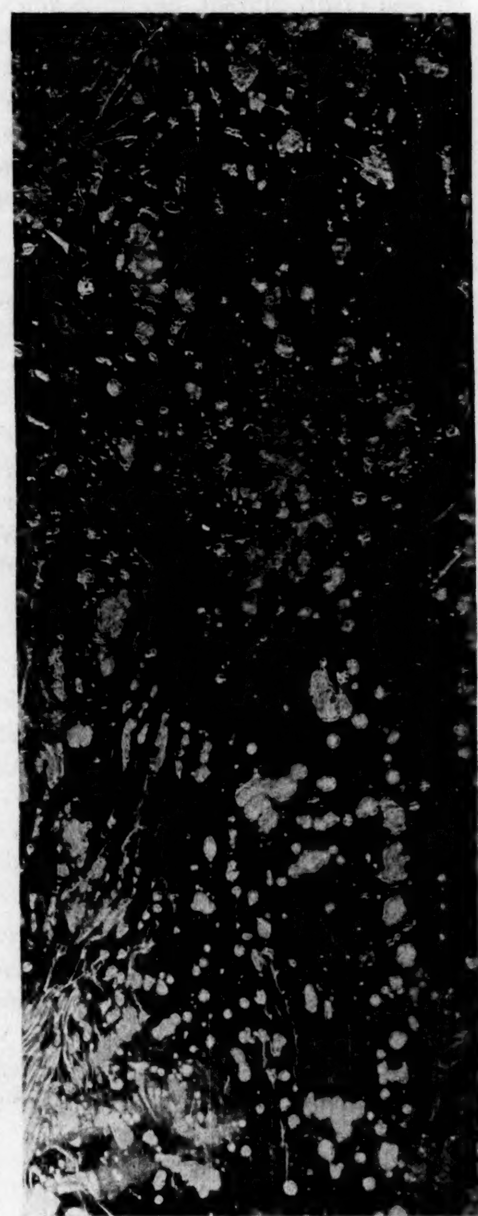


Fig. 9.

4. Sodann umwickelte ich den von Hasslingerschen Kompressor (eine 40 cm hohe Weissblechbüchse von 15 cm Durchmesser) mit hochglänzendem, neuem Stanniol, das äusserst geringe Spuren Blei und Eisen enthielt, und überliess das Ganze während zwei Tagen bei Zimmertemperatur sich selbst. Die Fig. 9, nach einem Photogramm auf $^1/_4$ der natürlichen Grösse zeigt die tiefeingreifende Veränderung, die das Material (auch an der Rückseite) erlitten hatte.

5. Sehr frappant ist auch folgender Versuch: Umwickelt man den Blechzylinder mit mehrern aufeinanderliegenden (3 oder 4) Stanniolfolien, so geht die Infektion schon nach drei Tagen bei Zimmertempe-

ratur durch sämtliche Schichten hindurch, d. h., das zweite Blatt wird von dem ersten infiziert, das dritte von dem zweiten usw.

6. Auch bei 100° wurde ein Versuch angestellt. Zu diesem Zwecke brachte ich etwas infiziertes Stanniol zwischen zwei Weissblechplatten und wickelte das Ganze in Asbestpapier. Nachdem die Platten während 18 Stunden im mit Wasserdampf geheizten Trockenschrank verweilt hatten, waren sie auf der Seite, die mit dem Stanniol in Berührung gewesen war, in hohem Masse matt und kristallinisch geworden (Fig. 8).

7. Da, nach von Hasslingers Mitteilung (vgl. S. 217) dieses Stanniol etwa 0·25 % Blei enthielt, galt es noch nachzuweisen, dass es sich hier nicht um die Bildung einer Legierung handelte. Dies wurde durch die folgenden Versuche sichergestellt[1]): ich brachte etwas chemischreines Blei, das zu einer dünnen Folie ausgeschlagen war, auf eine Weissblechplatte und hielt das Ganze während längerer Zeit auf 100°. Es trat keinerlei Veränderung auf. Ferner brachte ich (bei derselben Temperatur) einerseits ein Stück unverändertes Stanniol, das von von Hasslinger herrührte, auf eine Weissblechplatte und daneben, auf dasselbe Blech, etwas von dem zerfallenen Stanniol. Nur die Stellen des Weissbleches, die mit letzterem in Berührung waren, wurden infiziert.

8. Beim Lesen der Abhandlung von von Hasslinger erhielt ich zunächst den Eindruck, dass es sich hier um die Bildung von (bei gewöhnlicher Temperatur metastabilem) rhombischem Zinn handelte.

Zum richtigen Verständnis dieser Auffassung ist es nötig, etwas weiter auszuholen, und zwar sei hier zunächst der heutige Stand unserer Kenntnisse über die rhombische Modifikation des Zinns kurz erörtert, wobei ich nochmals auf einige Punkte eingehen werde, die bereits früher behandelt wurden[2]).

9. Wird geschmolzenes Zinn langsam abgekühlt, so bildet sich manchmal eine Modifikation, die eine andere Kristallform besitzt, als das altbekannte weisse Zinn, das tetragonal kristallisiert. Die Kristallform dieser speziellen Modifikation wurde von Trechmann[3]) und später von von Foullon[4]) bestimmt. Sie fanden, dass sie dem rhombischen System angehört. Ferner ermittelte Trechmann, dass das rhombische

[1]) Der in § 4 beschriebene Versuch deutet bereits darauf hin.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50,** 225 (1904).

[3]) The mineralog. Magaz. and Journ. of the mineralog. Soc. **3,** 186 (1880).

[4]) Verhandl. der K. K. geolog. Reichsanstalt 1881, S. 237. Jahrb. der K. K. geolog. Reichsanstalt 1884, S. 367.

Zinn bei 15·8° ein spez. Gewicht 6·55 besitzt, während das des tetragonalen Zinns bei 15·0° 7·28 ist.

In der Literatur findet man angegeben, dass das (tetragonale) Zinn bei 200° plötzlich brüchig wird, während Trechmann das rhombische Zinn als „brittle“ bezeichnet.

Wichtig ist es ferner, darauf hinzuweisen, dass in England ein technisches Verfahren zur Darstellung des sogenannten „corntin“ oder „graintin“ im Gebrauche ist, nach welchem Zinn bis unweit des Schmelzpunktes erhitzt und dann aus grosser Höhe auf Steinplatten geworfen wird. Das Material zerspringt dabei in Stücke, die ein basaltartiges Aussehen haben. Dieses Zerspringen deutet darauf hin, dass das Metall in der Nähe des Schmelzpunktes brüchig wird.

Schliesslich sei hier die Mitteilung von Werigin, Lewkojeff und Tammann[1]) erwähnt, die, nachdem sie die Abhängigkeit der Ausflussgeschwindigkeit mehrerer Metalle von der Temperatur untersucht hatten, sich folgenderweise äusserten: „Von Interesse sind noch die beim Zinn bei 200° und bei Thallium bei 180° deutlich auftretenden Abnormitäten in der Temperaturabhängigkeit der Ausflussgeschwindigkeiten. Beim Zinn fällt sie bei jener Temperatur plötzlich, und beim Thallium wächst dieselbe plötzlich. Der Grund hierfür kann nur in der Bildung einer neuen Kristallart, also im Auftreten eines Umwandlungspunktes gesucht werden. Vom Zinn ist bekannt, dass es bei 200° spröde und pulverisierbar wird. Genauer sind diese Umwandlungspunkte bisher nicht untersucht worden.“

Ich selbst habe dann in Gemeinschaft mit Herrn Dr. E. Goldschmiedt in einer frühern Arbeit[2]) versucht, den betreffenden Umwandlungspunkt beim Zinn dilatometrisch aufzusuchen, doch gelang es uns nicht, einen solchen zu finden.

Diese Lücke in unsern Kenntnissen ist nun vor einiger Zeit von P. N. Degens[3]) ausgefüllt worden, dem es bei seinen Studien der Zinn-Bleilegierungen gelang, mittels eines Luftdilatometers die betreffende Umwandlungstemperatur festzulegen. Degens teilt darüber folgendes mit:

„Bei meinen thermischen Bestimmungen beobachtete ich während des Abkühlens bei mehrern Konzentrationen ein intensives Knistern,

[1]) Drud. Ann. **10**, 647 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 225 (1904).

[3]) Dissertation, Delft 1908. Verlag Morks und Geuze, Dordrecht 1908. Speziell S. 38 und 52 ff. Diese Abhandlung erschien soeben auch in der Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 207 (1909) (Bemerkung bei der Korrektur).

und zwar stets bei 160—164°. Beim reinen Zinn war dies so deutlich und kehrte so regelmässig bei derselben Temperatur (163°) wieder, dass an einen Zufall nicht gedacht werden konnte. Ich untersuchte dann, ob sich irgend ein thermischer Effekt nachweisen liess. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Stücke Zinn von etwa 200 g im Luftbade, bzw. in einem Dewarschen Glase oder einem van Eijkschen Apparat[1]) langsam, bzw. schnell erhitzt und abgekühlt. Die Temperaturänderung wurde jede fünf Minuten mittels eines Thermoelementes und eines Spiegelgalvanometers bis auf $^1/_{16}{}^0$ abgelesen. Kein einziges Mal liess sich indes eine Wärmetönung nachweisen. Schliesslich verwendete ich einen Block Zinn von etwa 1·5 Kilo und brachte die Lötstelle des Thermoelementes in die Mitte des Metalles. Es liess sich jedoch in dieser Weise kein Resultat erzielen. Dass das Knistern dennoch eine Andeutung in der guten Richtung war, wird sich bei der Besprechung der Dilatometerversuche ergeben . . ."

Wie bereits oben mitgeteilt wurde, wurde ein Luftdilatometer benutzt. „Nachdem ich zunächst meine Aufmerksamkeit auf das Temperaturintervall 170—200° gerichtet hatte, wo sich aber kein einziges Mal irgend eine Störung in der regelmässigen Volumenänderung nachweisen liess, entdeckte ich dieselbe schliesslich bei niedrigerer Temperatur, und zwar in der Höhe von 161°. Mehrere Male beobachtete ich hier, sowohl bei ansteigender wie bei fallender Temperatur eine plötzliche, sehr deutliche Volumenänderung (vgl. Fig. 10 *A* und *B*). Manchmal aber trat dieselbe nicht ein. Wie sich erwarten liess, wurde die Umwandlungstemperatur bei steigender Temperatur etwas höher gefunden als beim Abkühlen.

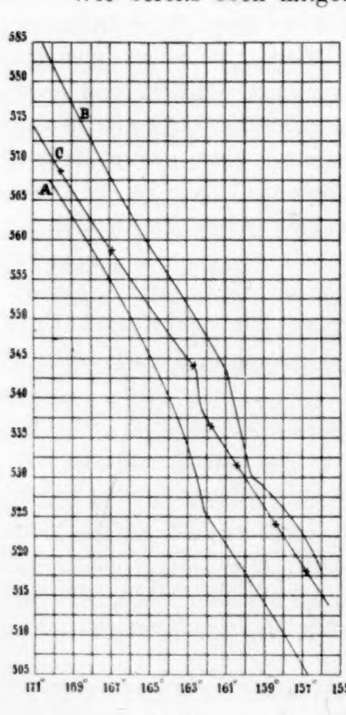


Fig. 10.

Die Umwandlung trat auch deutlich zutage, als ich die Temperatur des Ölbades, die mittels eines Quecksilberregulators reguliert wurde, von 186° an unter fortwährendem Rühren in etwa fünf

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 440 (1899).

Stunden mit Intervallen bis 150° fallen liess. Die betreffenden Beobachtungen sind in Fig. 10, Kurve *C* graphisch dargestellt."

Auf Grund dieses Materials dürfen wir als festgestellt betrachten, dass die Umwandlungstemperatur:

tetragonales Zinn → rhombisches Zinn

bei etwa 161° liegt.

Die nachstehende Skizze (Fig 11) kann somit das Verhalten des Zinns darstellen[1]).

Die gestrichelten Kurven beziehen sich auf metastabile Zustände, und zwar *bh* auf das metastabile weisse, tetragonale Zinn, *cg* auf das metastabile rhombische Zinn, *df* auf unterkühltes Zinn, während *ab* sich auf graues Zinn (Zinnpest), *bc* auf tetragonales, *cd* auf rhombisches, *de* auf geschmolzenes Zinn beziehen.

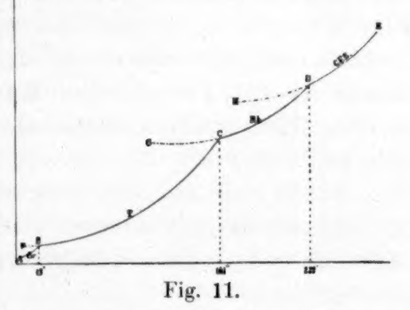


Fig. 11.

10. Es lag nun auf der Hand, die von Hasslingersche Erscheinung so zu deuten, dass das Zinn des Weissbleches sich in der (bei gewöhnlicher Temperatur metastabilen) rhombischen Form befand und sich mit der Zeit in die mehr stabile, tetragonale Form umgewandelt hatte. Prinzipiell liess sich hiergegen nichts einwenden, da es ja von der Art und Weise des Abkühlens bei der Darstellung des Weissbleches abhängen wird, ob die rhombische Modifikation auftritt. Bestimmtes lässt sich hierüber aus der Literatur über die Weissblechindustrie nicht entnehmen[2]). Inzwischen wurde mir auf meine diesbezügliche Anfrage von befreundeter, kompetenter Seite mitgeteilt: „Das Abkühlen der verzinnten Bleche erfolgt im allgemeinen langsam, doch hat man auch den Versuch gemacht, durch einen darauf geleiteten kalten Luftstrom eine schnelle Abkühlung zu erzielen."

Die Beobachtungen (**1**), (**2**), (**3**), (**6**), (**7**), (**8**) und (**9**) würden sich ohne weiteres durch die gemachte Annahme erklären lassen. Aber auch die unter (**5**) beschriebene Erscheinung hätte dann nichts Auffallendes mehr, da wir ja nicht wissen, in welcher Kristallform sich

[1]) Sie ist an Stelle von Fig. 2, Zeitschr. f. physik. Chemie **50,** 236 (1904) zu setzen, wo die betreffenden Umwandlungstemperaturen sich noch nicht genau angeben liessen.

[2]) Stercken, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses **66,** 313, 377 (1887); Gaertner, ebenda **67,** 192 (1888).

das Zinn nach dem Giessen der betreffenden Platte befand, da über die Art und Weise des Abkühlens nähere Mitteilungen fehlen. Es hätte ja jetzt die tetragonale Modifikation sich bilden können, und für eine spontane Änderung der polierten Fläche hätte dann kein Grund vorgelegen.

11. Eine eingehende Untersuchung ergab jedoch, dass die oben gemachte Annahme falsch ist. Von Hasslinger hatte um einen eventuell vorhandenen Umwandlungspunkt aufzufinden, einige frisch geimpfte Zinnstücke bei 7, 19 und 37° aufbewahrt, fand aber, dass bei allen diesen Temperaturen die „Infektion" weiterging, und ein Einfluss der verschiedenen Temperaturen nicht konstatiert werden konnte (3).

Wäre nun meine obengemachte Annahme richtig, so müsste bei der Umwandlungstemperatur des tetragonalen Zinns in die rhombische Modifikation, bzw. oberhalb derselben die von Hasslingersche Erscheinung nicht mehr eintreten.

12. In den sogleich zu beschreibenden Versuchen benutzte ich drei doppelwandige Trockenschränkchen, die sich während beliebig langer Zeit mittels geeigneter Flüssigkeiten auf 100, 161, bzw. 184° konstant erhalten liessen[1]).

13. Um nun festzustellen, ob die „Infektion" auch bei, bzw. oberhalb der genannten Umwandlungstemperatur eintrat, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Ich infizierte in der oben (§ 6) beschriebenen Weise eine hochglänzende Weissblechplatte mittels des von Hasslingerschen Stanniols bei 100°. Nunmehr entfernte ich das Stanniolpulver, die Glasplatte und das Gewicht und zog um die infizierte Stelle einen Tintenstrich, wie Fig. 3 angibt, die eine photographische Reproduktion in natürlicher Grösse der betreffenden Platte darstellt. Sodann brachte ich das Weissblech in den Trockenschrank, der auf 184°, also etwa 24° oberhalb der Umwandlungstemperatur angeheizt war. Bereits nach einer halben Stunde zeigte es sich, dass die Infektion fortschritt. Nach 12 Stunden hatte die Platte das Aussehen angenommen, das das Photogramm (ausserhalb des Tintenstriches) zeigt.

Der in Fig. 4 photographisch festgelegte Zustand trat ein, als eine Weissblechplatte bei 176° während einiger Stunden mit dem zerfallenen von Hasslingerschen Stanniol in Berührung gewesen war.

[1]) Bei 100° Wasser-Glycerinfüllung; Anilinfüllung mit kleiner Heizflamme bei 161; 184° Anilin mit Rückflusskühlung. Die Temperatur war innerhalb eines Grades konstant.

Bei 161° wurde das nämliche Resultat erhalten.

Wurden die Weissblechplatten, die aus derselben grössern Platte geschnitten waren, ohne weiteres unter genau denselben Verhältnissen (während derselben Zeit) bei den genannten Temperaturen gehalten, so trat niemals irgend welche Veränderung ein.

Die beschriebenen Versuche wurden mehrmals wiederholt und lieferten stets dasselbe Ergebnis.

14. Auch der nachstehende Versuch beweist, dass Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes der Erscheinung nicht nur nicht schädlich sind, sondern dass sie auch dort mit grosser Geschwindigkeit vor sich geht:

Eine gewisse Menge des zerfallenen Stanniols wurde in ein kleines Glasrohr gegeben. Man leitete während einer Stunde trocknes Kohlendioxyd ein und schmolz das Röhrchen sodann vor der Lampe zu. Darauf wurde es während fünf Stunden im Ölbade auf 180—190° erhitzt. Nachdem es schnell geöffnet war, brachte man das Pulver auf ein Weissblech, das sich bereits im Trockenschrank auf 184° befand, und überliess das Ganze sich selbst. Bereits nach einigen Stunden war die Infektion eingetreten, die sich durch das Matt- und Kristallinischwerden der betreffenden Stellen kund gab.

Verwendet man statt des Weissbleches Platten aus reinstem, gegossenem, poliertem Bankazinn, so treten ganz die nämlichen Erscheinungen ein. Fig. 5 ist das Bild einer solchen Platte, die bei 161°, Fig. 7 das einer solchen, die bei 184° infiziert worden ist.

Auch als ich denselben Versuch in der unmittelbaren Nähe (230°) des Schmelzpunktes des Zinns (231—232°) wiederholte, blieb die infizierende Wirkung des Metallpulvers ungeschwächt bestehen.

Die beschriebenen Erscheinungen liefern somit das Ergebnis, dass nicht allein bei und oberhalb der Umwandlungstemperatur des tetragonalen Zinns in die rhombische Form die von Hasslingersche Erscheinung eintritt, sondern dass dies selbst in der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunktes der Fall ist. Es ist somit nicht die Umwandlung des rhombischen Zinns in die tetragonale Modifikation, die die von Hasslingersche Erscheinung hervorruft.

15. Es war also eine andere Erklärung dafür zu suchen.

Nun hatte schon von Hasslinger an die Möglichkeit gedacht, „dass es sich hier um eine Kristallisation handeln könnte (4), sofern vielleicht die bisher untersuchten dünnen, gewalzten Zinnmembranen (Zinnüberzug auf Weissblech) keine kristallinische Struktur aufwiesen.“ Der Versuch, den er anstellte, um diese Frage zu entscheiden (5),

scheint mir indes dem Zwecke nicht ganz entsprechend gewesen zu sein. Als derselbe ein negatives Resultat ergab, liess er diese Annahme fallen. Ich habe die Untersuchungen deshalb gerade nach dieser Richtung hin wieder aufgenommen und, wie ich glaube nachweisen zu können, mit positivem Resultat.

16. Meine Ausgangspunkte waren dabei folgende:

a. Bekanntlich hat ein durch Druck oder Zug beanspruchtes Metall (wir wollen es fortan ein forciertes Metall nennen) einen höhern elektrolytischen Lösungsdruck als dasselbe Metall, das mechanischen Kräften nicht ausgesetzt gewesen ist. Die Untersuchungen von C. Hambuechen[1]), speziell aber auch die von Spring[2]), auf welche ich in einer spätern Abhandlung zurückkommen werde, haben darüber auch nach der quantitativen Seite Aufschluss gegeben. Übrigens ist es ja jedem, der sich auf elektrochemischem Gebiete betätigt, bekannt, wie ausserordentlich schwer es hält, zwei völlig identische Elektroden eines „bearbeiteten" Metalles herzustellen. Das „forcierte" Metall befindet sich ceteris paribus im metastabilen Zustande dem nichtforcierten gegenüber, was sich schon daraus ergibt, dass ersteres in der Kette:

Forciertes Metall—Lösung eines Salzes
dieses Metalls—Nicht forciertes Metall

die Lösungselektrode bildet.

Wir können uns nun denken, dass die (freiwillig verlaufende) Umwandlung: Forciertes Metall → Nicht forciertes Metall

auch bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, dann aber mit so geringer Geschwindigkeit, dass es unter Umständen einer sehr langen Zeit bedarf, um die Umwandlung konstatieren zu können. Temperaturerhöhung wird derselben (innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls) günstig sein. Denkbar wäre es indes auch, dass „Impfen" mit der unter den gegebenen Verhältnissen stabileren Form beschleunigend wirkt. Weiter unten wird sich ergeben, dass meine Versuche darauf hinausgingen, die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen.

b. Der zweite Ausgangspunkt, der sich dem unter a. genannten anschliesst, war folgender: In der metallurgischen Literatur wird mitgeteilt, dass viele Metalle, darunter speziell auch das Zinn, die Fähigkeit besitzen zu „rekristallisieren"[3]). Dabei soll nicht eine Modifi-

[1]) Electrometallurgist und Electrochemist 1, 37—75. Jahr. f. Elektroch. 8, 224 (1902).

[2]) Bulletin de l'Acad. Roy. de Belgique. Classe des Sciences, No. 12, S. 1066 (1903). Zitat nach Separatabdruck.

[3]) Vgl. u. a. R. Schenck, Physikalische Chemie der Metalle, Halle 1908, S. 17.

kationsänderung, sondern lediglich eine Vergrösserung der einzelnen Kristallkörner stattfinden. Wie alle Reaktionen, verläuft auch diese um so schneller, je höher die Temperatur ist. Auf Einzelheiten kann ich hier nicht näher eingehen und verweise dafür auf die Handbücher für Metallographie, doch kann ich nicht umhin, zu betonen, dass das Wort „Rekristallisation" zu grosser Verwirrung auf diesem Gebiete führt, da, wie mir Herr Chem. Ing. H. Baucke in Amsterdam auf meine diesbezügliche Anfrage freundlichst mitteilte, dieses Wort für drei ganz verschiedenartige Erscheinungen im Gebrauch ist.

Es kann bedeuten: 1. Umwandlung in eine andere Kristallform (polymorphe Umwandlung). 2. Wachsen von kleinern Kristallen. 3. Übergang vom amorphen in den kristallinischen Zustand.

17. Die betreffenden Erscheinungen, die das Zinn beim Erwärmen aufweist, beschreibt H. Behrens[1]) mit den folgenden Worten:

Gewalztes Zinn. Durch Streckung zwischen Walzen wird an der Oberfläche das kristallinische Gefüge bis auf Spuren vertilgt. Von Zinn, welches durch Schmelzen bei möglichst niedriger Temperatur und durch Abschrecken möglichst fein kristallinisch gemacht ist, können durch Hämmern und Walzen nahezu amorphe Plättchen von körnigem Gefüge hergestellt werden. Solche Plättchen zeigen in auffallender Weise die Erscheinung der Rekristallisation unterhalb des Schmelzpunktes. Werden polierte Platten in einem Luftbad erhitzt, so tritt bei 150° binnen einigen Minuten, bei 110° nach einer halben Stunde Mattwerden der polierten Flächen ein. Dieselben erscheinen in schräg auffallendem Lichte gerunzelt, und unter einer guten Lupe sieht man, bei etwa zehnfacher Vergrösserung, ein hervorragendes Netzwerk, dessen Formen- und Grössenverhältnisse an das Netzwerk von gegossenem Zinn erinnern. Vollständige Übereinstimmung besteht indessen nicht, denn das Netzwerk des gegossenen Zinns ist vertieft, durch Einsinken der Fugen zwischen den Kristallgruppen entstanden, während Rekristallisation ein hervorragendes Netzwerk liefert, durch vorspringende Kanten der neugebildeten Kristallplättchen hervorgebracht. Versuche an andern Metallen und Legierungen haben gelehrt, dass hier nicht im strengen Sinne des Wortes von Neubildung die Rede sein kann, dass es sich wesentlich um Verschmelzung und Vergrösserung vorhandener Kristallreste handelt[2]).

18. Stellt man sich auf diesen Standpunkt, d. h. fasst man die

[1]) Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Hamburg und Leipzig, 1894. S. 53. Vgl. auch daselbst S. 6, 49 und 57.

[2]) Vgl. aber auch G. T. Beilby, Engineering, 22. September 1906.

„Rekristallisation" auf als eine Vergrösserung bereits vorhandener Kristallreste, so lassen sich im Zusammenhang mit den unter a. angeführten Tatsachen alle oben beschriebenen Erscheinungen in einfachster Weise erklären. Ausserdem aber lässt sich dann der Schluss ziehen, dass jede Ursache, die das Wachsen der Kristalle bei gegebener Temperatur beschleunigen kann, die Erscheinungen um so schneller hervorrufen wird.

Es liegt wohl zunächst auf der Hand, zu versuchen, dies durch „Impfen" zu erreichen.

19. Um die unter a. und b. gemachten Annahmen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, ätzte ich einige Weissblechplatten mittels Salzsäure und Kaliumchlorat. Lässt man das Gemisch während einer Minute bei Zimmertemperatur einwirken, so bildet sich das bekannte „Moiré métallique. Sodann spülte ich die Oberfläche gründlich mit Wasser ab und rieb sie mit einem weichen Tuche nach. Drückt man eine solche Oberfläche (zur Erzielung einer innigern Berührung) zwischen zwei verschraubten Eisenplatten von 6 mm Stärke auf eine zweite, hochglänzende Weissblechplatte und setzt das Ganze einer Temperatur von 184° aus, so tritt alsbald die v. Hasslingersche Erscheinung ein: die zuvor glänzende Platte wird infiziert und ist imstande, wieder auf eine neue infizierend zu wirken. Nebenbei sei bemerkt, dass ein Nullversuch mit zwei intakten Weissblechplatten, die ganz in derselben Weise behandelt wurden, ein negatives Resultat lieferte.

20. Das Ergebnis dieses Versuches lässt sich nun auf Grund folgender Überlegung noch weiter kontrollieren: ist der durch Ätzen des Weissbleches hervorgerufene Zustand des Zinns identisch mit dem, worin sich das infizierte Stanniolpulver befindet, so darf letzteres das Moiré métallique unter den Verhältnissen des vorigen Versuches nicht mehr affizieren. Folgender Versuch zeigt, dass dies tatsächlich der Fall ist: Man bringt auf die geätzte Fläche infiziertes Stanniolpulver und hierauf eine neue, glänzende Weissblechplatte. Setzt man nun das Ganze einer Temperatur von 100° aus, so tritt auf der neuen Platte alsbald Infektion ein, während das Moiré auch nach 24 Stunden gänzlich unverändert bleibt.

21. Aber nicht nur das auf chemischem Wege Zerstören der „polierten" Zinnoberfläche der Weissblechplatten führt zu der beschriebenen Erscheinung. Auch auf mechanischem Wege lässt sich dieses Resultat erreichen. Wird eine hochglänzende, neue Weissblechplatte vorsichtig mit dem Hammer in schräger Richtung bearbeitet, so dass die „Polierung" zerstört wird, so wird sie an diesen Stellen matt und

erhält dadurch die Eigenschaft, infizierend zu wirken. Drückt man sie auf Stanniol, so bilden sich bereits nach einigen Stunden (bei 100°) die typischen, kristallinischen Kerne aus, die als Kristallisationszentren fungieren, von wo aus die Infektion weiter schreitet.

Es scheint demnach nur eine grobe Verletzung der „polierten" Oberfläche des Weissbleches (bzw. des gewalzten Zinns) nötig zu sein, um die ansteckende Wirkung möglich zu machen.

22. Auch die folgenden Versuche sind mit obigen in Übereinstimmung: Man giesst reines Zinn in eine flache Form und lässt das Metall ruhig erstarren. Die Oberfläche ist dann hochglänzend. Bringt man sie in Berührung mit dem Stanniolpulver (bei 100° z. B.), so tritt nach kurzer Zeit die Infektion ein.

Wird dagegen während des Erstarrens das Metall stark erschüttert, man erreicht dies, indem man die das geschmolzene Zinn enthaltende Form auf einen Amboss setzt und diesen mit dem Hammer in Vibration erhält, so zeigt die Oberfläche (und auch das Innere) des entstehenden Metallblockes dieselbe körnige, kristallinische Natur des infizierten Zinns und besitzt dementsprechend die Eigenschaft, selbst infizierend zu wirken.

23. Überblicken wir nunmehr den Tatbestand nochmals, so gelangen wir zu der Auffassung, dass „forciertes" Zinn (gewalztes Zinn, Weissblech, Stanniol) als ein metastabiles (in Rekristallisation begriffenes) Gebilde zu betrachten ist. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft der Übergang in die bei den obwaltenden Versuchsverhältnissen stabilere Form (die stabile Form bei gewöhnlicher Temperatur ist das graue Zinn!) mit äusserst geringer Geschwindigkeit; diese steigt jedoch, wie dies ja im allgemeinen bei derartigen Vorgängen der Fall ist, innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls bei Temperaturerhöhung ganz enorm. Aber nicht nur Temperaturerhöhung wirkt beschleunigend, auch die Berührung (Impfen) mit der mehr stabilen Form erhöht die Geschwindigkeit sehr beträchtlich. Kurz gefasst: durch „Impfen" wird die Geschwindigkeit erhöht, mit der der bestehende metastabile Zustand des forcierten Metalles den unter den obwaltenden Verhältnissen stabilern zu erreichen sucht. Weissblech und Stanniol befinden sich also stets in metastabilem Zustande: oberhalb 18° (der Umwandlungstemperatur der Umwandlung graues Zinn → weisses Zinn) sind sie metastabil in bezug auf nicht forciertes Zinn, unterhalb 18° sowohl in bezug auf dieses, wie dem grauen Zinn gegenüber.

24. Die Erkenntnis dieser Tatsache macht es nun möglich, eine ganze Anzahl von längst bekannten Erscheinungen, die speziell auch

für die Technik wichtig sind, näher zu untersuchen, da man es in der Hand hat, durch Impfen die betreffende Umwandlungserscheinung jederzeit zu „greifen". Ich hoffe, später näher über die forcierten Metalle im allgemeinen berichten zu können, doch weise ich bereits jetzt darauf hin, dass es sich hier um eine ganz allgemein bei den Metallen vorkommende Erscheinung handelt.

25. Dass sie beim Zinn sehr häufig, vielleicht immer eintritt, ist wohl nicht zu bezweifeln. Eine ausgedehntere Untersuchung in dieser Richtung habe ich bisher nicht ausgeführt, bemerke indes, dass ich in der Werkstatt meines Laboratoriums einen kleinen Weissblechkasten vorfand, der „infizierend" wirkte. Das mit dem betreffenden Material geimpfte Stanniol zerfiel nach kurzer Berührung mit demselben, wobei die beschriebenen Erscheinungen auftraten. Ob auch der häufig vorkommende und deshalb so sehr gefürchtete Zerfall der Zinnausfütterung von Wasserleitungsröhren, das „Verwittern" von Spiegeln usw. auf diese Erscheinungen zurückzuführen ist, muss durch eine speziell darauf gerichtete Untersuchung festgestellt werden.

26. Als ich obige Tatsachen meinem Freunde, Herrn Dr. C. Hoitsema, Münzmeister der Reichsmünze hierselbst, mitteilte, lenkte er meine Aufmerksamkeit auf die schönen Untersuchungen von Ewing und Rosenhain[1]) über die kristallinische Natur der Metalle. Auch sie verstehen unter „re-crystallisation" das Wachsen der Kristalle der betreffenden Metalle. Auf Grund ihrer ausführlichen Versuchsreihen am Blei kommen sie zu dem Ergebnis: „in lead which has been severely strained, re-crystallisation goes on at all temperatures from that of an ordinary room up to the melting point". Die der betreffenden Abhandlung beigegebenen Photogramme, die die Struktur eines gewalzten Blockes nach verschiedenen Zeiten (sechs Tagen bis sechs Monaten bei Zimmertemperatur) zeigen, belegen dies aufs schlagendste, während auch die Messung der Kristalle zu diesem Ergebnis führte.

27. Ferner sei darauf hingewiesen, dass es jetzt, nun die Ursache der von von Hasslinger sowie der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Erscheinungen aufgedeckt ist, weniger zweckmässig erscheint, dieselben mit dem Namen „eine neue Form von Zinnpest" zu belegen, da ja irgend ein Zusammenhang zwischen dieser Infektionskrankheit des Zinns und der Zinnpest nicht vorliegt. Da sie dem Zwange, dem das Metall bei der Bearbeitung ausgesetzt war, zuzuschreiben ist, wäre vielleicht der Name „Forcierkrankheit" ein passenderer.

28. Schliesslich sei nochmals betont, dass die Infektion auch bei

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. London. A **193**, 353 (1900); **195**, 279 (1900).

Zimmertemperatur ziemlich schnell eintritt. So bemerkte ich beim Arbeiten, dass mein Vorrat Stanniol, dem ich die Folien für die oben beschriebenen Versuche entnahm, an mehreren Stellen infiziert worden war, so dass ich ihn durch neues Material ersetzen musste. Auf reinliches Arbeiten ist somit ganz besonders Wert zu legen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde nachgewiesen, dass die von von Hasslinger unter dem Namen „eine neue Form von Zinnpest" beschriebenen Erscheinungen, die, wie der Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung dartut, unter Umständen zum Zerfall der angegriffenen Gegenstände führen können, der mechanischen Bearbeitung der betreffenden Gegenstände zuzuschreiben sind.

2. Es wurde vorgeschlagen, diesen Erscheinungen, die voraussichtlich bei allen Metallen vorkommen, wenn sie einer starken mechanischen Beanspruchung unterworfen gewesen sind, den Namen „Forcierkrankheit" beizulegen.

3. Das Eintreten der Forcierkrankheit (des Zinns) wird nicht nur durch Temperaturerhöhung, sondern gleichfalls durch „Impfen" (Infektion) beschleunigt, und zwar dermassen, dass sie infolgedessen bereits nach kurzer Zeit bei Zimmertemperatur eintreten kann.

4. Es wurde nachgewiesen, dass die „Forcierkrankheit" sich beim Zinn sowohl auf chemischem, wie auf mechanischem Wege reproduzieren lässt.

5. Sämtliche von von Hasslinger beschriebenen Erscheinungen, sowie die hier erörterten, lassen sich von dem neu gewonnenen Standpunkte einheitlich erklären.

6. Weissblech und Stanniol (im allgemeinen: mechanisch stark beanspruchtes Zinn) befinden sich stets in metastabilem Zustande: oberhalb 18° sind sie metastabil in bezug auf nicht „forciertes" (tetragonales) Zinn, unterhalb 18° sowohl in bezug auf dieses wie dem grauen Zinn gegenüber.

7. Die „Forcierkrankheit" des Zinns steht in keinem Zusammenhange mit der „Zinnpest".

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium,
im Juli 1909.

Über den kolloidalen Zustand.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Eisenhydroxydchloridkolloide und ihre Forschung mittels der Ultrafiltration.

Von

Giovanni Malfitano.

(Pasteurinstitut in Paris.)

(Eingegangen am 22. 7. 09.)

I. Versuchstheorie.

Die bereits von Graham erfasste Hauptcharakteristik der im kolloiden Zustand befindlichen Stoffe ist die Tendenz der Partikel, aneinander zu haften. Es muss hinzugefügt werden, dass bei den Kolloiden, wenn mehrere Partikel sich zusammengeschlossen haben, um eine grössere Partikel zu bilden, diese grössern Partikel noch befähigt sind, in der Flüssigkeit zerstreut zu bleiben, im Gegensatz zu dem Falle, wo die Materie kristallinisch wird, wobei sie, ohne intermediäre Aggregate zu bilden, direkt vom Molekularzustand in die feste Phase, welche gänzlich von der Flüssigkeit getrennt ist, übergeht.

Man muss ausserdem diejenigen Fälle in Betracht ziehen, welche darauf hinweisen, dass die Änderungen im Verteilungszustand in den meisten Fällen einer chemischen Modifikation entsprechen.

Indem ich das Problem der Kolloide von diesem doppelten Gesichtspunkt betrachtete, schlug ich seit 1904 vor, die Kolloide als solche Systeme anzusehen, welche aus Gruppierungen einer wechselnden Anzahl von unlöslichen Molekülen mit einem Ion einer elektrolytisch dissociierten Molekel bestehen[1]).

Die physikalische Einheit der Kolloide, die ich nach Posternak Micelle nannte (Posternak benutzte diesen Ausdruck nach Naegeli), sollte die gleiche Struktur haben als diejenigen Additionsprodukte, welche komplexe Ionen bilden und durch das Schema $[M_n A]^{\pm} B^{\mp}$ repräsentiert werden können.

---

[1]) Compt. rend. **139**, 920 (1904).

Ein Beispiel, das ich einer Abhandlung von Ditte[1]) entnehme, wird diese Auffassung leichter verständlich machen. Das Merkurisulfid (HgS) ist ein im Wasser unlöslicher Körper, löst sich aber sehr leicht in konzentierten Lösungen von Kaliumsulfid (K_2S). — In dieser Lösung sieht man bald weisse Kristalle erscheinen, deren Zusammensetzung durch die Formel HgS, K^2S, $7H^2S$ wiedergegeben werden kann. — Wenn man diese Lösung verdünnt, oder wenn man sie erwärmt, bilden sich braune Kristalle der Zusammensetzung $5HgS$, K^2S, $5H^2O$; wenn man die Verdünnung oder die Erhitzung steigert, wird die Flüssigkeit immer mehr und mehr opalescierend; bald erscheinen sichtbare Partikel, diese werden immer grösser und fallen zu Boden. Die Fällung besteht auch aus K_2S haltigem HgS, bloss ist der Kaliumsulfidgehalt variabel und kann selbst durch sorgfältige, langwierige Waschungen nur schwer entfernt werden.

Ich glaube, dass kein Grund vorhanden ist, anzunehmen, dass die Partikel der kristalloiden und der kolloiden Körper verschiedener Zusammensetzung sind. — Es ist wahrscheinlich, dass je nach dem Verhältnisse der beiden Salze sich eine Reihe von homologen Doppelverbindungen bildet, deren Formel und Struktur durch die Formel $[(HgS)_n(H_2O)_mS]^{=}K_2^{+}$ wiedergegeben werden kann.

Wenn der Wert von n niedrig ist, z. B. von 1 bis 5, so hat man gewöhnliche kristallisierte Verbindungen; wenn der Wert von n immer grösser und grösser wird, so hat man Micellen, welche infolge ihrer grossen Masse die optischen, osmotischen, elektrischen Erscheinungen hervorrufen, welche für die Kolloide charakteristisch sind.

Es ist notwendig, die Micellen von den andern physikalischen Einheiten zu unterscheiden, und zwar wegen der experimentellen Tatsachen, dass die Molekel, und hauptsächlich die Doppelmolekel kleiner Dimension, in der Lösung entweder ionisiert oder als Neutralmolekel vorhanden sein können. Die Micellen aber, diese Doppelmolekel von ungemein grosser Dimension und von ausserordentlich hohem Gewicht, können nur dann isoliert existieren, wenn sie elektrolytisch dissociiert sind.

Jedesmal, wenn man die Ionisation der Micellen verhindert oder vermindert, so erfolgt zuerst eine Agglomeration, zuletzt eine Fällung. — Wahrscheinlich können diese grossen Molekeln die Gravitationskräfte nur dann überwinden, wenn sie grosse Ionensysteme bilden, welche durch einfache Ionen kompensiert sind, und welche sich gegenseitig abstossen. — Kann man diese grossen kolloidalen Partikel als einzelne

[1]) Ann. Chim. Phys. [8] 12 (1907).

elektrolytisch dissociierte Molekeln betrachten? Wir wissen, dass in den homologen Reihen, z. B. die Fettsäurereihe, mit dem Steigen des Molekulargewichtes nicht nur die Löslichkeit, sondern auch die elektrolytische Dissociation fällt; es ist sehr unwahrscheinlich, dass die Kolloide, welche sehr sensible Ionenreaktion geben, aus grossen, schweren, aber auch zugleich elektrolytisch dissociierten Molekeln bestehen. In dem aus einer unlöslichen und einer Elektrolytmolekel bestehenden Doppelverbindung behält diese letztere ihre Elektrolyteigenschaft bei.

Es ist selbstverständlich, dass ich unter Kolloiden solche Substanzen verstehe, welche durch chemische Reaktionen gebildet werden, und deren Ausgangspunkt die Molekel ist, und dass ich sie von den „Suspensionen“ unterscheide, welche aus kompakten Teilen der durch mechanische oder sogar elektrische Mittel mehr oder minder fein zerteilten Materie zusammengesetzt sind (Suspensionen von Bredig und Svedberg).

Die soeben beschriebene Auffassung ist einerseits in Einklang mit den Kenntnissen, die erreicht wurden durch die Betrachtung der Kolloide als wirklich chemische Verbindungen (Linder und Pincton, Jordis, Lottermoser, J. Duclaux), und andererseits erlaubt sie, den Begriff der Kontaktelektrisation in Betracht zu ziehen (Hardy, Bredig, Perrin), deren Theorie von Perrin am besten angenähert wurde[1]).

Perrin zeigte, dass die Partikel Ionen an ihrer Oberfläche fixieren können, und dass sie sich, dank ihrer elektrischen Ladung, gegenseitig abstossen und in den Flüssigkeiten verteilt bleiben können. — Wenn die Anzahl der an der Oberfläche befindlichen Ladungen abnimmt, ballen sich diese Partikel zusammen, um neuere grössere Partikel zu bilden, und wenn im Gegenteil die Anzahl der durch eine Partikel festgehaltenen Ionen wächst, kann diese Partikel disloziert, zerlegt werden, um neuere kleinere Partikel zu bilden. — Das Problem ist von Perrin als ein physikalisches Problem aufgestellt worden; es betrifft das Studium des Gleichgewichtes zwischen den agglutinierenden, der Kohäsion entstammenden Kräften und den zerteilenden Kräften elektrischen Ursprungs. — Wenn man das Problem ins Feld der chemischen Gleichgewichte überträgt, wird man Vereinigungen zwischen Molekel und Ionen in Betracht ziehen müssen, und in diesem Falle wird man nicht unabhängig sein von den Gesetzen der Affinität und der Stöchiometrie.

Es scheint nur, dass es von grossem Vorteil ist, das Problem in

[1]) Journ. Chim. Phys. 3, 50 (1905).

dieser Weise zu stellen, umsomehr, da wir auf diese Weise einfachen Fällen begegnen, so z. B. der Fall der vorhin erwähnten Doppelsulfide. Indem wir das Studium solcher Verbindungen fortsetzen, werden wir, in dem Masse, als neue Faktoren auftreten, die die Sache komplizieren, dazu kommen, den Mechanismus des physikalisch-chemischen Gleichgewichtes zu erfassen, das in den Erscheinungen des Kolloidzustandes herrscht.

Um die experimentelle Bestätigung meiner soeben erörterten Auffassung vollzuführen, nahm ich mir vor, ein Kolloid sofort nach seiner Bildung zu studieren, es Schritt für Schritt vom Momente seines Erscheinens und in allen weitern Modifikationen zu verfolgen, indem ich es von seinem Milieu trenne, ohne dass es eine Änderung erleidet.

Ich wählte einen Fall, der mir einfach erschien, und zwar die Bildung der Eisenhydroxyd-Chloridkolloide durch Hydrolyse einer $FeCl_3$-Lösung; ich benutzte neben andern Untersuchungsmethoden das Verfahren der Ultrafiltration.

II. Die Ultrafiltration.

Ich sah öfters Herrn Dr. Borrel vom Pasteurinstitut in Paris Toxine durch Kollodiumsäckchen filtrieren. Diese Säckchen werden von den Bakteriologen (Roux, Metchnikoff, Sanarelli, Salimbeni) schon seit lange angewandt, um Mikroben in Peritonealgehäuse zu kultivieren, und ich zeigte, welch grosser Nutzen aus diesen Membranen gezogen werden könnte, wenn man sie zur Trennung der Kolloidalmicellen von ihrem Milieu verwenden würde; hauptsächlich wenn man dabei die qualitativen und quantitativen Bedingungen eines genauen Versuchsverfahrens feststellt.

Ich untersuchte zuerst, unter welchen Bedingungen die Kollodiummembran Lösungen gewöhnlicher Elektrolyten und von in gewöhnlicher Lösung befindlichen Körpern durchlassen. — Wenn es sich um optisch mehr oder minder heterogene kolloidalen Lösungen handelt, hält die Membran einen Teil der Materie zurück. — Die aus voluminösen Partikelchen gebildeten Kolloide werden gänzlich zurückbehalten, die besser verteilten imprägnieren zuerst die Membran und gehen dann später durch.

Ich stellte nun das experimentelle Problem der Erschliessung der Zusammensetzung und der micellären Eigenschaften der Kolloide in folgender Weise auf: Die Zusammensetzung und die physikalischen Konstanten einer kolloidalen Lösung, sowie auch die Eigenschaften der durch Filtration erhaltenen intermicellären Flüssigkeit festzustellen. — Die Unterschiede müssen dazu

dienen, die Zusammensetzung, sowie die Eigenschaften der Micellen, die von den Membranen zurückgehalten werden, klarzustellen[1]).

Drei Jahre nach meinen Veröffentlichungen publizierte Dr. Bechhold seine Resultate, einfach qualitativer Art, welche mit einer komplizierten Apparatur, die aber meiner Meinung nach keine Verbesserung dieser von ihm „Ultrafiltration" benannten Methode bedeutet, erhalten wurden. Wie man sieht, nehme ich diese ausdrucksvolle Benennung des Verfahrens durch Bechhold an, betone aber meine Priorität für die Anwendung dieser Methode zur Kolloidenforschung[2]).

III. Die Zusammensetzung der Micellen.

Eine Eisenchloridlösung, die $a\,Fe$- und $b\,Cl$-Ionen (in diesem Falle $a = 3b$) besitzt, geht, wenn sie frisch bereitet ist, ohne nennenswerte Änderung durch die Membran. — Man muss natürlich vorsichtshalber die ersten Anteile des Filtrats verwerfen und die Analysenresultate nur dann als vollwertig ansehen, wenn die in gewissen Zeitabschnitten nacheinander filtrierten Anteile die gleiche Zusammensetzung besitzen. — Die durch Hydrolyse kolloidal gewordene Eisenchloridlösung lässt auf der Membran gewisse Mengen Eisen und Chlor, z. B. $a'\,Fe$ und $b'\,Cl$ abscheiden, welche mit den Elementen des Wassers das Eisenhydroxy-Chloridkolloid bilden. — Wir können die Verteilung des Eisens und des Chlors in der kolloidalen Lösung durch folgendes Schema zum Ausdruck bringen:

$$[(a-a')\,Fe\,(b-b')\,Cl] + [a'\,Fe\,b'\,Cl].$$

Das erste Glied dieser Formel gibt die Zusammensetzung der intermicellären Flüssigkeit, das zweite Glied die Zusammensetzung der von

[1]) Compt. rend. **139**, 1221 (1904); daselbst **140**, 1245 (1905).

[2]) Prof. Lottermoser (Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 450—463 [1907]) schrieb nämlich in einem Aufsatz, in dem er übrigens Ideen bringt, denen ich zum Teil beistimme, in einer mir gegenüber etwas ungerechten Weise: „Malfitano, der diese unglückliche Filtrationsmethode durch Kollodium zuerst für Hydrosole in Anwendung gebracht hat...." Als Nachtrag desselben Aufsatzes setzt er aber hinzu: „Nach Korrektur dieser Arbeit sind mir zwei Veröffentlichungen Bechholds bekannt geworden (vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 257, 318 [1907]), aus denen hervorgeht, dass dieser Forscher den Einfluss des Filtermaterials auf das zu filtrierende Hydrosol (Adsorption) wohl erkannte, ja diesen in vielen Fällen auch studiert hat. — Unter diesem Gesichtspunkte, d. h. wenn es möglich ist, den bezeichneten Einfluss, der wohl in den allerseltensten Fällen Null ist, und die dadurch hervorgerufene Änderung der Porengrösse des Filters zahlenmässig zu bestimmen, kann man die Bechholdsche Filtrationsmethode als ein neues, wertvolles Hilfsmittel zur Erkenntnis der Kolloide begrüssen."

der Membran zurückbehaltenen Micellen. — Je nach der Art und der Intensität der Hydrolyse wechseln a' und b' fortwährend, und nie ist das Verhältnis $a':b'$ eine Konstante, selten, nur durch Zufall, erhält man ganze Zahlen. — Sollte man daraus mit Duclaux[1]) schliessen, dass die Kolloide chemische Verbindungen sind, die den stöchiometrischen Gesetzen nicht entsprechen? — Aber ich habe konstatieren können, dass, sei es mittels Filtration durch verschieden durchlässige Membranen, sei es durch Zentrifugierung, man die kolloidale Lösung in Teile ganz verschiedener Zusammensetzung fraktionieren kann. — Man kann infolgedessen das Kolloid als eine Mischung homologer Verbindungen betrachten, und die sich fortwährend ändernden Analysendaten der verschiedenen Fraktionen entsprechen verschiedenen Mittelwerten von Gemischen. — Die von Béchamp vorgeschlagene Formel $nFe_2O_3, FeCl_3$ für Körper dieser Art scheint mir annehmbar, mit der Voraussetzung, dass n variabel sei. In Übereinstimmung mit diesen Auffassungen, und ohne irgendwie über die von diesen Körpern zurückgehaltene Wassermenge mich zu äussern, stellte ich für sie das Schema:

$$[(FeO_3H_3)_n Fe]^{+++} Cl_3^- \text{ oder } [(FeO_3H_3)_n - (H_2O)_m Fe] Cl_3 \text{ auf.}$$

IV. Die Reinheit der kolloidalen Lösungen.

Wenn wir durch Filtration soweit als möglich die intermicelläre Flüssigkeit abtrennen und sie durch reines Wasser ersetzen und dieses Verfahren öfters wiederholen, bemerken wir, dass das Kolloid einen Teil seines Chlorgehaltes, aber gar nichts von seinem Eisengehalt an das Waschwasser abgibt, bald wird die intermicelläre Flüssigkeit aus blossem HCl bestehen. Mit jedem Tropfen zugesetzten Wassers ändert sich die Zusammensetzung der Micelle, und infolge der weiter getriebenen Waschungen kann die Zusammensetzung der kolloidalen Flüssigkeit durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

$$e' HCl + [c Fe, (e - e') Cl]$$

das heisst, dass die intermicelläre Flüssigkeit nie als ein reines Lösungsmittel aufgefasst werden kann, aber durch eine HCl-Lösung repräsentiert wird, deren Menge sich mit dem Gehalte der Micelle an Cl oder der Konzentration der Micellen ändert. Betrachten wir zwei kolloidale Lösungen, deren eine die Zusammensetzung:

$$e' HCl + [c Fe + (e - e') Cl],$$

die andere:

$$e'' HCl + [c Fe + (e - e' - e'') Cl]$$

---

[1]) Thèse Paris 1908. Revue du mois de mars 1908.

besitzt. Wenn $e'' < e'$ ist, d. h. wenn im zweiten Fall das Medium sich dem reinen Wasser nähert, ist die Lösung deshalb reiner als die erste? Das für die molekularen Lösungen gültige Kriterium der Reinheit kann für kolloide Lösungen nicht angewendet werden. Die Micelle scheint immer von einem Elektrolyten begleitet zu sein, das ein Ion besitzt, welches mit der Micelle gemein ist, und die Zusammensetzung der Micellen ändert sich scheinbar im Verhältnis zur Menge dieses Elektrolyten. — In kolloiden Lösungen, welche durch Dialyse oder durch Waschungen auf dem Ultrafilter an Elektrolyten verarmt sind, sind verschiedene homologe Verbindungen verhanden, oder verschiedene Gemische derselben homologen Reihe, wie in der Lösung, von der man ausging. Man steht vor Systemen, die in allen Stadien ihres Wechsels studiert werden sollen[1]).

V. Die elektrische Leitfähigkeit der Micellen.

Wenn K die Leitfähigkeit der kolloidalen Lösung, k die Leitfähigkeit des Filtrates ist, so fragt es sich, ob $(K - k)$ der Leitfähigkeit der Micelle entspricht? In meinen ersten Versuchen[2]) fand ich bei durch Hydrolyse kolloidal gewordenen $FeCl_3$-Lösungen, dass der Wert k sehr nahe an K war. — Die Leitfähigkeit im Filtrat war zwar etwas schwächer, gleich, und sogar stärker als in der ganzen Flüssigkeit. — J. Duclaux[3]) gebrauchte nach mir dieselbe Methode, und indem er mit scheinbar reinen, an Elektrolyten sehr armen Flüssigkeiten arbeitete, bestimmte er die micelläre Leitfähigkeit; denn in seinen Versuchen war der Wert k viel geringer als der Wert K. Ich nahm die Forschung dieser Frage wieder auf[4]), indem ich nacheinander alle möglichen Fälle durcharbeitete, und so konnte ich feststellen, dass, wenn die Lösung reich an HCl ist und auch $FeCl_3$ enthält, der Wert k grösser als der Wert K ist, d. h., die Flüssigkeit leitet den Strom besser, wenn man sie durch Filtration vom Kolloid befreit; — wenn man die Konzentration der Lösung durch Verminderung der Elektrolytenmenge ändert, so wird der Wert von k zuerst gleich, dann kleiner als K. Die an Elektrolyten reichen kolloidalen Lösungen büssen an ihrer Leitfähigkeit ein, wenn sie durch Ultrafiltration an Micellengehalt konzentriert werden. Die Lösungen, welche an Elektrolyten arm sind, gewinnen an Leitfähigkeit, wenn sie

---

1) Compt. rend. **141**, 660 (1905).
2) Compt. rend. **139**, 1121 (1904).
3) Compt. rend. **140**, 1468 (1905).
4) Compt. rend. **143**, 172 (1906).

konzentriert werden. Die kolloidalen Stoffe benehmen sich wie ein schwacher Elektrolyt in Gegenwart eines andern Elektrolyten; es treten gegenseitige Einwirkungen auf, welche den gegenseitigen Dissociationszustand beeinflussen. Dass dem so ist, sieht man aus der Änderung der Gefrierpunktserniedrigung, die denselben Gesetzen folgt. Die Micelle hat sicherlich eine eigene Leitfähigkeit, aber die durch $K - k$ ausgedrückten Differentialwerte können nicht direkt zu deren Messung verwendet werden; denn mit demselben Kolloide erhält man nacheinander negative und positive Werte, indem man den Nullwert passiert.

VI. Der osmotische Druck.

Vermindern wir durch Filtration in einem Kollodiumsäckchen das von den Micellen eingenommene Volumen, so werden diese, je nach ihrer Natur und Zusammensetzung, entweder einen schwachen festen Niederschlag oder einen schleimigen Niederschlag bilden. Es gibt Fälle, wo, trotz des im Innern des Kollodiumsäckchens ausgeübten pneumatischen Druckes, man einen flüssigen Rückstand erhält, welcher bei einem gegebenen Drucke ein Grenzvolumen einnimmt[1]). Die Micellen zeigen also eine Art vom osmotischen Druck. J. Duclaux[2]) unternahm es, die Drucke als Funktion des Volumens zu bestimmen, d. h. als Funktion der Micellärkonzentration, indem er zugleich die Druckänderung und die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit verglich; er zeigte so einen Fall, wo das Volumen von 1 bis $\frac{1}{18}$ sich änderte, wenn die Druckänderung von 1 bis 80 betrug; die Leitfähigkeit änderte sich zugleich von 1 bis 35.

Pv ist also keine Konstante, und der Wert *P* ist auch nicht an den Wert von $K - k$ gebunden. Indem ich die Forschung dieser Erscheinungen fortsetzte, fand ich, dass bei den Kolloiden der Druck, oder, besser gesagt, die Expansionskraft, welche sich in jenen kolloidalen Lösungen offenbart, die von der intermicellären Lösung durch eine halbdurchlässige Wand getrennt sind, nicht ganz an die Beweglichkeit der Micellen gebunden zu sein scheint, da dieser Druck scheinbar von hohen Konzentrationen bedingt ist; er kann unmessbar kleiner werden, wenn die Konzentration etwas fällt, aber trotzdem noch einen gewissen Wert repräsentiert. Die Grenzkonzentration für das Verschwinden des Druckes ändert sich mit dem *Cl*-Gehalt des Kolloides

---

1) Compt. rend. **140**, 1245 (1905).
2) Compt. rend. **140**, 1545 (1905).

und auch mit dem *HCl*-Gehalt des Mittels. J. Duclaux[1]) bestätigte später diese Resultate; er führt Fälle an, welche nach ihm die häufigsten sind, wo der Druck im Verhältnis des Quadrates der Konzentration wechselt; in einem Falle sogar, bei Berlinerblau, fand er die paradoxe Tatsache, dass zwischen bestimmten Grenzen der Druck unabhängig von der Konzentration ist. Trotzdem bestritt Duclaux[2]) die Genauigkeit meiner Versuche. Ich halte an der Richtigkeit der von mir angeführten Resultate fest; ich betrachte meine Messungen nicht als absolut präzis, aber ich führte ja an, warum die Methoden keine exakten Messungsresultate ergeben können; ich wollte nur die Bedingungen festlegen, die die Änderung der Erscheinungen verursachen. Ist deshalb die kinetische Theorie auf diese kolloidalen Erscheinungen ebenfalls anwendbar? Ich glaube, dass die wirklichen osmotischen Erscheinungen zu schwach sind, um von uns bemerkt zu werden, oder sie werden in diesen Versuchen von andern Erscheinungen, z. B. denjenigen des Kovolumens, verdeckt. Da die Micellen elektrisch geladene Massen sind, müssen sie sich gegenseitig abstossen, wenn man sie einander nähert. Dies erklärt, warum der Druck schneller steigt, als das Volumen abnimmt.

VII. Gefrierpunktserniedrigung der Micellarlösungen.

Wenn Δ die Gefrierpunktserniedrigung der ganzen kolloidalen Lösung und d die Erniedrigung der von den Micellen befreiten Lösung sind, so könnte $\Delta - d$ die Erniedrigung für die Micelle angeben. Es ist dies nicht der Fall, aus Gründen, die vorhin angegeben wurden. Es konnte festgestellt werden, dass Δ sich mit der Konzentration ändert; in einigen Fällen nimmt Δ sogar erheblich ab, trotz Steigerung der Konzentration. Der Wert Δ ist von dem mit dem Ultrafilter gefundenen Werte P unabhängig, aber ändert sich nach denselben Gesetzen wie $K - k$. Die Gefrierpunktserniedrigung wird hauptsächlich von den in der Flüssigkeit befindlichen freien Ionen hervorgerufen; sei es von den *HCl*-Ionen, sei es von den *Cl*-Ionen, die mit einem Komplexmolekül zusammenhängen. Letzteres kann infolge seiner grossen Masse und seiner schweren Beweglichkeit einen kaum greifbaren Einfluss auf den Gefrierpunkt des Wassers ausüben, und wenn man konzentrierte Lösungen bereitet, so verdecken die durch die Verschiedenheit des Dissociationsgrades der einfachen Ionen auftretenden Ände-

[1]) Journ. Chim. Phys. 5 (1907).
[2]) Zeitschr. Chem. Ind. Koll. 3, 3.

rungen, diejenigen Änderungen, welche von den Komplexionen hervorgerufen werden würden.

Wenn wir die ganze Gefrierpunktserniedrigung, sowie die ganze elektrische Leitfähigkeit allein von den einfachen Ionen herrührend auffassen, so kann man deren Anzahl annähernd bestimmen. Wenn wir annehmen, dass sogar die Hälfte des Wertes von $K - k$ den Cl-Ionen zuzuschreiben sei, so erscheint die Anzahl dieser Ionen sehr klein, viel kleiner als die Anzahl der durch Analyse bestimmbaren Cl-Atome. Dies ist von grosser Bedeutung für die Micellarstruktur; es zeigt, dass das Cl nicht als freies Ion vorhanden ist, sondern grösstenteils in den Komplexionen versteckt ist. Die Auffassungen, welche auf Association der Elektrolyte und der unlöslichen Stoffe, also auf Kontaktelektrolysation, sowie auf Adsorptionserscheinungen beruhen, sind also unberechtigt. Die Struktur der Micellen muss komplizierter sein, als ich es in einer ersten Annäherung angab; die Formeln:

$$[(FeO_3H_3)_n\ FeCl_2]\ Cl \text{ und}$$
$$[(FeO_3H_3)_n\ FeCl]\ Cl_2,$$

oder besser noch die aus obigen primären Micellen gebildeten sekundären Micellen, z. B.:

$$\{[(FeO_3H_3)_n\ FeO_2H_2\ Cl]_n\ Fe\}\ Cl_3:$$

tragen hinreichend obigen Tatsachen Rechenschaft.

VIII. Die Dimensionen der Micellen.

Die frisch bereiteten $FeCl_3$-Lösungen sind klar und gehen vollständig durch die Kollodiummembran durch. Nach einiger Zeit, und zwar um so schneller, je schwächer die Konzentration, und je höher die Temperatur ist, verändert sich die Lösung merklich, da in $FeCl_3$-Lösungen die Hydrolyse Farbenänderungen hervorruft, und die Lösung dem Lichte gegenüber heterogen wird. Man kann drei Fälle unterscheiden:

a. Die verdünnten Lösungen (z. B. $FeCl_3:100$) bei niedriger Temperatur (25 bis 50°) und die langsam auf 100° oder höher erhitzten konzentrierten Lösungen nehmen eine ockergelbe Farbe an, werden opaleszierend, selbst undurchsichtig; und wenn die Konzentration genügend gross ist, bildet sich ein Niederschlag, der sich am Boden der klargewordenen Lösung absetzt. In dieser Flüssigkeit sehen wir mit dem Ultramikroskop kleine Partikelchen, die auf einem fast ganz dunklen Grunde erscheinen; — das Ultrafilter hält alles Kolloidale zurück, da die filtrierte Flüssigkeit vollkommen klar ist und sich auf Zusatz

von KCl oder K_2SO_4 nicht trübt. Wenn man die Filtration bis zu Ende treibt, indem man einen geringen Druck auf das Innere des Filters ausübt, so ballt sich das Kolloid am Boden des Säckchens zusammen und bildet einen äusserst schwachen, festen Rückstand.

b. $FeCl_3$-Lösungen, gleichviel welcher Konzentration, wenn sie plötzlich auf 100° erhitzt werden, nehmen eine rotbraune Farbe an, werden dem Licht gegenüber heterogen, aber weniger als in dem vorhergehenden Falle; auch bilden sie nie eine Fällung. — Mit dem Ultramikroskop sehen wir Partikelchen von sehr verschiedener Grösse; es sind kaum einige da, welche wirklich bemerkbar sind; im Gegensatz zum vorigen Fall ist der Grund, auf welchem die Teile erscheinen, hell, da die meisten der kleinen Partikelchen zu klein sind, um optisch beobachtet zu werden, aber sie dienen dazu, den Grund des Bildes zu erhellen. — Bei der Ultrafiltration geben diese Flüssigkeiten anfangs ein Filtrat, das ganz homogen ist, lichtgelbe Farbe besitzt und auf Zusatz von Elektrolyten sich nicht trübt; — bald aber geht eine immer rötlichere Lösung durch, die zwar im Nepheloskop sich noch homogen erweist, sich aber auf Zusatz von HCl, KCl oder K_2SO_4 stark trübt. — Es ist also ein äusserst fein verteiltes Kolloid durch die Membran gegangen. Hierbei ist zu bemerken, dass also das Kolloid in vollkommener, dem Lichte gegenüber homogener Lösung existieren kann.

Wenn die ockergelben Flüssigkeiten des Falles a. durch die Membran gegangen waren, war die Membran scheinbar gar nicht verändert; — wenn die soeben besprochenen roten Lösungen aber durch die Membran filtriert wurden, so ist nach der Filtration die Membran intensiv gefärbt; sie ist mit Eisenverbindungen imprägniert, und ihr elektrischer Habitus hat sich geändert. Vor dieser Filtration war nämlich die Membran bei der elektrischen Osmose (Perrin) negativ; nach der Filtration ist sie positiv geworden. — Nachdem die Membran auf diese Art verändert wurde, lässt sie die rote Lösung ungehindert durch. — Die Micellen kleiner Dimensionen scheinen sich in den Poren der Membran festzunisten, oder aber sie fixieren sich nur anfangs an diese Poren; nachdem die Membran imprägniert ist, können sie durchgehen, — aber die Membran hält immer einen Teil des Kolloids zurück, der als dicke schleimige Lösung oder als teigiger Niederschlag zurückbleibt; man muss nur weniger durchlässige Kollodiummembranen nehmen, um ein Zurückhalten von grössern Mengen kolloidaler Substanz auf dem Filter zu erreichen[1]).

---

[1]) Compt. rend. **140**, 1245 (1905).

Um die Kollodiummembran darzustellen, wird im Pasteurinstitut ein Produkt gebraucht, das für eine konstante Menge Kollodiumlösung wechselnde Mengen von Alkohol und Äther enthält. Die Versuche, die in meinem Laboratorium von L. Michel und Eleonora Lazarus durchgeführt waren, zeigen, dass das an Alkohol reichere Kollodium durchlässigere Membranen ergibt, als das an Äther reichere Kollodium. — Man kann sogar die Durchlässigkeit einer und derselben Membran ändern, indem man sie trocknet oder erhitzt. Ist die Trocknung vollständig, oder ging das Erhitzen zu weit, so wird die Membran ganz undurchlässig und kann bei der Dialyse nicht einmal $NaCl$-Lösung durchlassen. Man kann so bei vorsichtiger Führung des Trocknungsvorganges oder der Erhitzung die Durchlässigkeit einer Membran in jeder gewünschten Weise abstufen[1]).

c. Wenn man $FeCl_3$-Lösungen auf sehr hohe Temperaturen (z. B. 134° erhitzt) oder sogar lange Zeit auf 100° erhält, beobachtet man, dass die anfangs rotbraune Flüssigkeit bald in Ziegelrot übergeht; die Heterogenität gegenüber Licht wird ausgesprochener, es bilden sich verschieden gefärbte Schichten, und endlich sogar ein Niederschlag. Man kann in einer solchen Flüssigkeit schon, ohne Hilfe des Ultramikroskops, das Vorhandensein der Partikelchen von starken Dimensionen bemerken. Bei der Ultrafiltration ergibt sich ein rotbraunes Filtrat, und im Innern des Säckchens bleibt ein pulverförmiger Niederschlag zurück.

Wie wir also sehen, ist, je nach Art und Weise der Hydrolyse, das Kolloid aus Partikeln verschiedener Grösse zusammengesetzt. Es sind Konzentrations- und Temperaturverhältnisse vorhanden, bei welchen die $FeCl_3$-Lösungen gegenüber Licht plötzlich heterogen werden (sich

[1]) Dr. Bechhold benutzt Kollodiumlösungen verschiedener Konzentration an Schiessbaumwolle, um Membranen mit verschiedener Porengrösse zu erhalten; ich konnte mich überzeugen, dass in diesem Falle die Menge der durch den Ultrafilter absorbierten Substanz mit der Konzentration der zur Herstellung der Membran benutzten Kollodiumlösung sich ändert. — Dies ist eine Fehlerquelle, welche gestattet, einige rein qualitative Resultate obigen Verfassers zu erklären. Bechhold behauptet, der erste gewesen zu sein, der zwei Kolloide von verschiedenen Partikelgrössen trennte, z. B. Hämoglobin sei vom Ultrafilter zurückgehalten, während Albumin durchgeht. Ich hatte vor Bechhold nachgewiesen, dass man mittels Kollodiummembranen in demselben Kolloid die Micellen verschiedener Partikelgrössen trennen kann. In seinem Aufsatz (loc. cit.) erzählt uns Bechhold die Geschichte der Filtration seit den alten Ägyptern; er zitiert Plinius, Avicenne usw., er erweist mir die Ehre, auch mich in so glorreicher Gesellschaft zu nennen, aber er hatte keine Zeit gefunden, sich mit Versuchen anderer abzugeben, die im selben Gebiet zu jenen Resultaten gelangt sind, deren Erforschung er sich als Ziel setzte.

plötzlich trüben), aber ich konnte mich überzeugen, dass unter andern etwas verschiedenen Verhältnissen, die übrigens leicht zu realisieren sind, die Flüssigkeit stufenweise allmählich trübe wird, und es ist unmöglich, einen Zustand zu erfassen, wo man die Grenze zwischen den sogenannten echten und den sogenannten Pseudolösungen ziehen könnte. Spring hat Recht in dieser Beziehung: die optische Heterogenität kann nicht dazu dienen, Kolloide von andern Körpern zu unterscheiden. Die Dimensionen der Partikel in ein und demselben Kolloid sind so verschieden, dass man kein theoretisch oder experimentell feststellbares Kriterium aus diesen eigenmächtig gewählten Dimensionen ableiten kann. Der eigentliche Charakter der Kolloide, der es gestattet, ein solches Kriterium aufzustellen, das theoretisch und experimentell sicher ist, ist die Eigenschaft dieser Partikel, sich zu Gruppen verschiedener Dimensionen zusammenzuschliessen, ohne sich deswegen von der Lösung zu trennen, wie es die Kristalloide tun.

Wenn wir die Rückstände der Filtration in reinem Wasser wieder auflösen und so neue Hydrosole bilden, so ersehen wir, dass die Dimensionen der Micellen sich leicht ändern.

a. Der Rückstand des ockergelben Kolloids lässt sich leicht wieder suspendieren, und man kann dieses Verfahren, das Auswaschen der Micellen, öfters wiederholen; sie verlieren hierbei teilweise ihren *Cl*-Gehalt, aber sie verlieren auch gleichzeitig die Eigenschaft, sich gleichmässig in der Flüssigkeit zu verteilen.

b. Der Rückstand der Filtration des rotbraunen Kolloids, der teilweise durch die Membran durchging, bildet, mit Wasser wieder aufgenommen, ein ganz stabiles Hydrosol; wenn man diese wieder filtriert, geht die Eisenverbindung nicht durch die Membran, und wenn man die Lösung auf eine neue Membran bringt, so wird diese gar nicht angefärbt. Also ist es unzweifelhaft nachgewiesen, dass die Imprägnierung der Membran den Dimensionen der Micellen zuzuschreiben ist. Durch fortgesetztes Waschen verliert das Kolloid immer mehr und mehr seines Chlorgehaltes und bildet immer trübere Lösungen, welche jedoch stabil sind. Der Rückstand der langen Reihe von fortgesetzten Waschungen ist ein immer teigiger und fester werdender Niederschlag. Bei der optischen Untersuchung scheint es, als ob die Micellen an Zahl abnehmen, an Dimensionen zunehmen würden.

c. Wenn man den Rückstand der Filtration der durch langandauernde Erhitzung ziegelrot gewordenen Flüssigkeit mit Wasser aufnimmt, erhält man stark optisch heterogene und instabile Lösungen. Schon nach den ersten Waschungen kann man unter dem Mikroskop

sichtbare Partikel beobachten, und sogar mit freiem Auge sieht man sie; sie bleiben nur eine geringe Zeit in der Flüssigkeit und setzen sich mit verschiedener Geschwindigkeit zu Boden.

Die Dimensionen der Partikel sind also verschieden, aber nicht nur dies: Die Dimensionen können sich auch leicht ändern. In dem Masse wie das Kolloid Chlor verliert, scheinen sich die Micellen zu immer grössern Massen zu gruppieren. — Diese Massen können entweder in der Flüssigkeit bleiben oder mehr oder minder schnell sich zu Boden setzen.

Man kann aber auch den umgekehrten Prozess realisieren:

a. Wenn wir zum ockergelben Kolloid, das aus grossen Micellen besteht, eine Eisenchloridlösung zusetzen, so geht es wieder in stabile Lösung; jedoch ist diese Lösung immer sehr trübe, was für $FeCl_3$-Mengen man auch zugesetzt haben mag. Wenn man dasselbe Kolloid in einer HCl-Lösung wieder in Suspension bringt, so nimmt es Cl auf, ohne dass sein Verteilungszustand sich beträchtlich ändert; wenn eine genügende HCl-Menge zugesetzt wurde, so fällt das Kolloid aus. Nachher erst wird dieser Niederschlag langsam von HCl angegriffen und löst sich wieder zu $FeCl_3$. Die Lösungen aller andern Elektrolyte (ausgenommen z. B. HNO_3 und HBr) sind nicht imstande, die Dimensionen der Partikelchen zu vermindern; im Gegenteil, sie verursachen eine Vergrösserung und fällen das Kolloid.

b. Wenn man zum Rückstand der Filtration des rotbraunen Kolloids eine $FeCl_3$-Lösung zusetzt, so bilden sich unzweifelhaft kleinere Micellen, denn das Kolloid erscheint nunmehr im Filtrat. Wenn man dies Kolloid mt $FeCl_3$-Lösung erhitzt, so geht die Farbe in Ockergelb über, und das ganze Kolloid fällt aus. Das rote Kolloid kann sich also ins ockergelbe Kolloid umwandeln, welches man sonst bei langsamem Erhitzen oder durch schwaches Erhitzen erhält. Wenn wir zum Rückstand der Filtration des roten Kolloids eine HCl-Lösung zusetzen, welche konzentrierter ist als diejenige, welche man durch Filtration abgetrennt hat, so müssen sich in diesem Falle ebenfalls kleine Micellen bilden. da die neue Lösung weniger trübe erscheint, hat man im Filtrat weniger HCl, als man zugesetzt hatte; das Kolloid hat also Cl absorbiert, und das Volumen des Rückstands ist bei gleichem Filtrationsdruck grösser als vor dem HCl-Zusatz. Wenn man grössere Mengen HCl zusetzt, so ändert sich die Erscheinung; wir finden im Filtrat nicht nur das Kolloid, sondern auch $FeCl_3$; der Rückstand ist weniger voluminös und teigiger geworden; wenn man die HCl-Menge weiter steigert, so ist die Lösung des Kolloids nicht nur trüber, sondern gibt

auch einen Bodensatz. Wenn man nun hald darauf die Lösung verdünnt, so verschwindet der Niederschlag, und die kolloidale Lösung ist verhältnismässig stabil; aber langsam ändert sich der Niederschlag in Gegenwart von grossen Mengen HCl, er wird unlöslich, ziegelrot, genau wie derjenige Niederschlag, den man durch fortgesetztes starkes Erhitzen der $FeCl_3$-Lösung erhält. Endlich wird der Niederschlag von HCl angegriffen und in Form von $FeCl_3$-Lösung gebracht. Dieselben Erscheinungen können in Gegenwart von HNO_3 beobachtet werden, Die andern Elektrolyte vermindern nie die Dimensionen der Micellen; diejenigen, deren negatives Ion monovalent ist, verursachen eine Vergrösserung der Micellendimensionen, wenn sie in grosser Menge vorhanden sind; diejenigen negativen Ionen, die mehrwertig sind, verursachen dies schon in geringer Konzentration und fällen die Micellen.

c. Wenn man den ziegelroten Rückstand ebenso behandelt wie die beiden andern, so hat man dasselbe Resultat; aber die Veränderungen geschehen hier schneller als beim ockergelben Kolloid und nicht stufenweise wie beim braunroten Kolloid.

Wir sehen also, dass sich die Dimensionen und hiermit auch alle andern Eigenschaften der kolloidalen Lösung in Funktion der Zusammensetzung der intermicellären Flüssigkeit ändern. In einigen Fällen sind die Änderungen der Dimensionen reversibel, in einigen Fällen sind sie dauernd. Die Forschung der Änderungen in der micellären Zusammensetzung wird uns gestatten, den Verlauf dieser Änderungen zu studieren.

IX. Die Eigenschaftsänderung der Micellen in bezug auf die Änderung ihrer und des Mediums Zusammensetzung.

Die Dimensionen und Eigenschaften der Micellen sind, wie wir sehen, verschieden und ändern sich sehr leicht; es schien von Interesse, zu erforschen, ob diese Zustandsänderungen chemischen Änderungen entsprechen. Das Verhältnis von Eisen und Chlor wechselt folgendermassen in den verschiedenen Kolloiden:

Im ockergelben Kolloid:	1	bis	6
Im rotbraunen	„	4	„	19
Im ziegelroten	„	14	„	22

Die Zusammensetzung wechselt zwischen verschiedenen Grenzen, aber die Grenzen eines dieser Kolloide greifen über ins Gebiet des andern Kolloides. Die grossen Micellen des ockergelben Kolloids können denselben Fe- und Cl-Gehalt haben, wie die ganz kleinen Micellen des rotbraunen Kolloides, letzteres kann wieder als ganze stabile Lösung existieren, wenn auch in ihm die Elemente in demselben Verhältnisse

sind, als im schweren Niederschlag des ziegelroten Kolloids. Die Forschung des Verhältnisses zwischen *Fe* und *Cl* genügt aber nicht, um die Unterschiede in dem Zustand, der Verteilung und den Eigenschaften dieser Kolloide zu erklären.

Sind diese Micellen eventuell grosse Klumpen von $Fe(OH)_3$ oder $n[Fe(OH)_3 - mH_2O]$, und halten vielleicht diese Klumpen durch Adsorption $FeCl_3$- oder *HCl*-Molekeln zurück? Warum halten denn die sehr voluminösen Micellen mehr *Cl* zurück als die kleinen Micellen? Sind wir etwa in Gegenwart von Kondensationsprodukten des Eisenhydroxyds, wie Prof. Wyrouboff es vorschlug, und was Dr. Nicolardot bewiesen haben will? Wenn die $Fe(OH)_3$-Molekel sich durch Elimination von H_2O aneinander heften, so muss in dem Masse, wie sich das Molekulargewicht vermehrt, der Chlorgehalt und dio Hydratation abnehmen. Nicolardots Resultate zeigen dies nicht; und er hat das Problem nicht gelöst, sondern umgangen, als er vorschlug, die roten Kolloide als Verbindungen mit offener Kette, die gelben Kolloide als Verbindungen cyclischer Natur aufzufassen.

Die oben angeführten 3 Modifikationen bilden sich durch Hydrolyse von $FeCl_3$. Je höher die Temperatur, und je schwächer die Konzentration, umso weniger erscheint das rote Kolloid statt des gelben. Bei einer gegebenen Temperatur und Konzentration erscheint das rote Kolloid beim raschen, das gelbe beim langsamen Erhitzen. Bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen wird eine $FeCl_3$-Lösung, die sonst das rote Kolloid gegeben hätte, auf Zusatz von *HCl* oder *KCl* das ockergelbe Kolloid geben. Zweifellos hängt das Erscheinen eines oder des andern dieser Kolloide mit dem Grad der elektrischen Dissociation des $FeCl_3$ zusammen. Das rote Kolloid erscheint, wenn die Dissociation stark, und die Anzahl der $Fe^{\cdots}$ Ionen gross ist; das gelbe Kolloid hingegen erscheint, wenn die Anzahl der $Fe^{\cdots}$ Ionen abnimmt, gegenüber der Anzahl der $FeCl^{\cdot\cdot}$ und $FeCl_2^{\cdot}$ Ionen. Das rote Kolloid kann sich infolge der Gegenwart von einem grossen $FeCl_3$-Überschuss in das gelbe umwandeln; letzteres kann aber nie in die rote Form übergehen. Das ziegelrote Kolloid entsteht, wenn das braunrote Kolloid eine lange, oder die durch Hitze begünstigte Einwirkung von *HCl* erleidet; z. B. das $\{[Fe(OH)_3]\, n\, Fe\}\, Cl_3$-Molekül kann nicht im Ionenzustand verbleiben. Die Analogie der Reihe dieser brauen, gelben, roten Körper mit der Reihe der verschiedenfarbigen komplexen Kobaltverbindungen tritt scharf ins Auge, und eine auf die Wernerschen Theorien aufgebaute Theorie scheint mir sehr vielversprechend zu sein. Da man feststellen kann, dass die *Cl*-Atome der Kolloide durch andere Radikale ersetzt

werden können, und dass sie auch teilweise markiert sind, so scheint es, als dass sie in dem Komplex Platz nehmen werden. Ich versuchte, die verschiedenen kolloidalen Produkte festzustellen, die den verschiedenen Isomeren nachfolgender Form entsprechen:

$$[(FeO_3H_3)_6Fe]Cl_3 \qquad [(FeO_3H_3)_5FeCl]Cl_2$$
$$[(FeO_3H_3)_4FeCl_2]Cl \qquad [(FeO_3H_3)_3FeCl_3]$$

auch folgende Komplexe sind möglich:

$$[(FeO_3H_3)_5FeOH]Cl_2 \qquad [(FeO_3H_3)_4Fe(OH)_2]Cl$$
$$[(FeO_3H_3)_3FeO_3H_3]$$

und andere mehr, in welchen H_2O-Molekeln an die Stelle des $Fe(OH)_3$ treten würden, z. B. $[(FeO_3H_3)_3(H_2O)_3Fe]Cl_3$ usw.

Durch denselben Mechanismus können aus diesen primären Komplexen die sekundären Komplexe gebildet werden:

$$\{[(FeO_3H_3)_3FeO_3H_3]_6Fe\}\,Cl_3$$
$$\{[(FeO_3H_3)_4Fe(OH)_2Cl]_5FeCl\}\,Cl_2$$
$$\{[(FeO_3H_3)_3FeCl_3]_3FeCl_2\}\,Cl$$

Hierbei will ich nur die Richtung anweisen, in welcher die weitern Untersuchungen zu führen sind. Es scheint mir, dass die Bildung dieser Kolloide nicht durch den einfachen Mechanismus der Kapillarchemie erklärt werden kann, da diese Körper nicht leicht mit der Änderung der Temperatur und der Konzentration ineinander übergehen.

Wollen wir untersuchen, wie sich die schon gebildeten Kolloide ändern lassen, so finden wir, dass sie *Cl* ihrem Mittel abnehmen und auch abgeben können; hierbei ändern sich die micellären Eigenschaften wie das Verhältnis $Fe:Cl$; aber dies geschieht nicht parallel in allen drei Modifikationen. Das gelbe Kolloid verliert durch fortgesetztes Waschen am Ultrafilter etwas *Cl*, und wenn das Verhältnis $Fe:Cl$ gleich 9 bis 12 ungefähr ist, so wird das Kolloid gefällt. Auf gleiche Weise kann man dem roten Kolloid sein *Cl* entziehen, bis das Verhältnis $Fe:Cl$ den Wert von etwa 40 erreicht hat; aber auch in diesem Zustand bildet es stabile Lösungen, wenn man es sehr sorgfältig behandelt; schon CO_2 der Luft genügt, um das Kolloid zu fällen. Das rote Kolloid hingegen kann den Waschungen nicht widerstehen; es fällt aus, ohne etwas an seinem *Cl*-Gehalt einzubüssen. Nach Wyrouboffs Theorie müsste man also annehmen, dass mit jedem Tropfen zugesetzten Wassers mehr und mehr Molekeln entwässert werden. In meinen ersten Veröffentlichungen hielt ich daran fest, dass sich ein Verteilungsgleichgewicht des *HCl* zwischen der Flüssigkeit und dem Kolloid bildet.

Nachher beobachtete ich, dass ein Teil des *Cl* überhaupt nicht entfernt werden kann und als zum Komplexion gehörig betrachtet werden muss; ich glaube, *Cl* ist mit *Fe* verbunden, und das Vorhandensein des *HCl* in der Flüssigkeit schreibe ich der Hydrolyse zu. Der Mechanismus der $FeCl_3$-Hydrolyse verursacht die Bildung von Komplexen; diese, ebenfalls unter dem Einflusse der Hydrolyse, gruppieren sich zu weitern, neuen Komplexen, welche immer voluminösere Micellen darstellen. Der Mechanismus der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit n (FeO_3H_3) vereinigt, was allgemein zugegeben wird, kann auch den unlöslichen Komplex $\{[Fe(OH)_3]_2FeO_3H_3\}_n$ mit denselben Ion $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $FeCl^{\cdot\cdot}$; $FeCl_2^{\cdot}$ oder mit dem komplexen Ione $[(FeO_3H_3)_nFe]^{\cdot\cdot\cdot}$ oder andern komplexen Ionen vereinigen. Je mehr die Komplexionen, welche immer beträchtlicher werdende Massen haben, in den Vordergrund treten, um so stärker steigt die optische Heterogenität der Lösung. Wenn dann die Komplexionen so schwer geworden sind, dass ihre Beweglichkeit von der Ladung nicht mehr aufrechterhalten werden kann, so tritt die Koagulation ein. Diese Art der Änderung wird durch die Abnahme der Lottermoserschen Solbildnerionen verursacht. Wenn man im Gegenteil etwas *HCl* zu den schon gewaschenen oder dialysierten Kolloiden zugibt, so ist die Stabilität der Lösung gesichert, und in einigen Fällen nimmt die Trübung ab. Dies geschieht, weil *HCl* die Hydrolyse aufhält und sie sogar rückgängig machen kann. Die komplexen Ionen können *Cl*- gegen *OH*-Gruppen austauschen, da diese am meisten exponiert sind, so können sich die Komplexionen verteilen.

Der Gang der Erscheinung ändert sich gänzlich, sobald die *HCl*-Menge eine gewisse Grenze überschreitet; diese Grenze ändert sich mit jedem Kolloid. Wenn in einem Medium $^1/_{10}$-norm. *HCl* vorhanden ist, wird das Kolloid erst trübe und fällt nachher teilweise aus; die Flüssigkeit erhält dann $FeCl_3$ und sehr fein verteiltes Kolloid. Diese Erscheinung schien die paradoxeste von allen zu sein. Wie kann man mit den heutigen chemischen Kenntnissen erklären, dass eine und dieselbe Verbindung sowohl durch Alkalien, als auch durch Säuren gefällt wird? Wie kann man mittels Kapillarchemie erklären, dass das *HCl*, welches notwendig ist, um das Kolloid in Suspension zu halten, es zur Fällung bringt, wenn es eine gewisse Konzentration überschreitet? Ich konnte mich überzeugen, dass das gefällte Kolloid in seiner Zusammensetzung sich gar nicht änderte; seine Ladung bleibt positiv elektrisch. Man braucht nur die Lösung zu verdünnen, um den vorherigen Zustand wieder zu erhalten. Man kann also kaum anderes hierbei annehmen, als dass das Kolloid ebenso ausfällt wie

$NaCl$ auf Zusatz von HCl, d. h. das Kolloid fällt aus, weil es keine elektrolytisch dissociierte Micellen bilden kann. Die Micelle kann nur dann isoliert bestehen, wenn sie ionisiert ist. Sie besitzt ein mit dem zugesetzten Elektrolyten gemeinsames Ion. Wenn das voluminöse Komplexion sich wieder mit dem Cl vereinigt, welches es kompensiert so verschwindet die Ladung, das System ist nicht mehr beweglich, es bilden sich grössere Gruppen, und nun tritt die Fällung auf. Nachher verändert sich langsam das gefällte Kolloid, es wird ziegelrot und lässt sich nicht wieder durch Verdünnung der Lösung in Suspension bringen. Es ist bemerkenswert, dass das Kolloid Cl verliert, d. h. in dem Masse, wie es von HCl unter Bildung von $FeCl_3$ angegriffen wird, in dem Masse steigt im Rückstand das Verhältnis $Fe:Cl$. Ich habe diese Erscheinung so erklärt[1]). Das angenommene $FeCl_3$ kann nicht ionisiert bleiben, so sind die Bänder, die es an das Hydrat festhalten, labil; weil dies ist der elektrischen Attraktion zu verdanken. Trotzdem die Lösung reich an elektrolytisch dissociiertem Cl ist, verliert der Niederschlag immer mehr Cl.

Die Art der HCl-Einwirkung nähert sich der Wirkungsweise des $FeCl_3$. In der Tat, wenn man diesem Kolloid $FeCl_3$ in kleinen Mengen zusetzt, so wird es fixiert, und die Lösungen werden homogener oder wenigstens stabiler. Aber wenn die Konzentration dieses Salzes gewisse Grenzen übersteigt, oder wenn die Lösung erhitzt wird, so bildet sich auch inmitten der $FeCl_3$-Lösung ein Niederschlag; ich habe vorher gezeigt, dass in diesem Falle das rote Kolloid zuerst gelb wird und nachher ausfällt. Alle andern Chloride wirken nur, indem sie in sehr grosser Menge vorhanden sind, und in dem Sinne, dass sie die Haltbarkeit der Lösungen vermindern; diese werden immer trüber, und es bilden sich Fällungen. Ich konnte nachweisen, dass KCl und $BaCl_2$ z. B. durch das Kolloid gar nicht absorbiert werden: man findet diese Salze vollständig im Filtrat wieder, und die Zusammensetzung des Niederschlages ist anfangs wenigstens gar nicht verändert. Die andern Salze einwertiger Radikale wirken in gleicher Weise, nachdem sie einen Teil des Kolloids Cl ausgetauscht haben. Also auch in diesem Falle ist die Fällung dem zuzuschreiben, dass sich die Micelle in Gegenwart eines Elektrolyten befindet, der ein mit der Micelle gemeinsames Ion besitzt.

Es treten jedoch andere Erscheinungen auf, wenn man den Kolloiden Elektrolyte mit einem mehrwertigen negativen Ion zusetzt. In diesem Falle ist die Änderung definitiv, und das gefällte Kolloid enthält diese mehrwertigen negativen Ionen. Das Kolloid reagiert in

[1]) Compt. rend. **141**, 680 (1905).

diesem Falle mittels doppelter Umsetzung. Linder und Picton zeigten es für das Arsensulfid, J. Duclaux für das Eisenoxydhydrat, denn Cl wird durch SO_4 oder PO_4 ersetzt. Die Systeme $[(FeO_3H_3)_n Fe]Cl_3 + mK_2SO_4$ oder mK_2HSO_4 gehen z. B. in folgende Systeme über $[(FeO_3H_3)_n Fe]_2(SO_4)_3$ oder $[(FeO_3H_3)_n Fe]PO_4$ d. h. sie geben unlösliche, weil gar nicht dissociierte Systeme.

Wenn wir das Kolloid als eine Doppelverbindung, bestehend aus unlöslichen und löslichen elektrolysierbaren Ionen betrachten, so kann man die Änderungen, die es erleidet, auf 3 Fälle zurückführen, die theoretisch und experimentell verschieden sind:

1. Das Kolloid wird flockig und fällt aus, wenn die Anzahl der aktiven Moleküle abnimmt; es verteilt sich hingegen um so besser, je grösser die Anzahl dieser Molekeln ist. Die Änderungen können jedoch nur innerhalb sehr enger Grenzen als umkehrbar betrachtet werden.

2. Wenn die aktiven Moleküle wegen Gegenwart eines Elektrolyten mit gleichnamigem Ion nicht ionisiert bleiben können, wird das Kolloid flockig und fällt aus, ohne jedoch eine Änderung seiner Zusammensetzung zu erleiden. In diesem Falle ist die Erscheinung reversibel, während der Zeit, in welcher die Zusammensetzung unverändert bleibt.

3. Wenn durch Wechselwirkung, die aktiven Molekeln in weniger lösliche und weniger elektrolysierbare Molekeln umgesetzt werden, so fällt das Kolloid flockig aus, und diese Änderung ist nicht umkehrbar[1]).

Zusammenfassung.

Indem ich die Bildung und die mannigfaltigen Änderungen dieses einfachsten, jedoch ganz typischen kolloidalen Stoffes Schritt für Schritt verfolgte, konnte ich mit allgemein üblichen chemischen Kenntnissen alle Erscheinungen ziemlich genau erklären. Ich will nicht die Wichtigkeit der Kontaktelektrisation, der Adsorption und der sogenannten Kapillarchemie und ähnlicher Erscheinungen verneinen, möchte aber diese nur dann zu Hilfe nehmen, wenn die Gesetze der allgemeinen Chemie für die Erklärung nicht ausreichen würden. Bei der Forschung dieser Erscheinungen, die sich auf alle wichtigern Kolloide, so z. B. diejenigen von Graham, beziehen, können wir uns immer auf einen Ausgangspunkt stellen, in welchem wir ein gut charakterisiertes chemisches Gleichgewicht vor uns haben. Wenn wir mit Molekeln und

[1]) Revue Générale des sciences, August 1908.

Ionen zu tun haben, so können wir die Vereinigungen, welche diese Einheiten miteinander eingehen, durch Attraktionsmechanismus, durch Oberflächenwirkung usw. erklären; wir fallen jedoch in das Gebiet der Verbindungsgesetze der allgemeinen Chemie, welche die Form dieser Begriffe, die übrigens nicht neu sind, annehmen. Wenn wir nachher mit komplizierten Einheiten zu tun haben, so wird es schwer, auch experimentell die Richtigkeit der stöchiometrischen Gesetze zu verfolgen; aber deswegen braucht man nicht die gute Methode, welche darin besteht, stufenweise vorzugehen, und die mit bekannten und einfachen Mitteln arbeitet, zu verlassen, um eine andere anzunehmen, welche ungewisser ist, weil sie viel komplizierter erscheint. Ich habe in meinen Untersuchungen diese Tendenz verfolgt.

Es genügt nicht, nur die Gesamteigenschaften eines Kolloids zu verfolgen, man muss auch die Eigenschaften, die Zusammensetzung und die Struktur der physikalischen Einheiten, die das Kolloid bilden, klarlegen. Nur in dem Falle, wenn man das Kriterium, welches in den chemischen Doktrinen in den Vordergrund tritt, anwendet, kann man zur Erklärung der Erscheinungen schreiten, die vollständig physikalischer Natur sind, und derjenigen, bei denen auch chemische Begriffe auftreten. So zeigen die bisher aufgeführten Experimente, dass zwei Meinungen irrig sind: 1. diejenige, welche annimmt, dass bei den Kolloiden eine Zustandsänderung erfolgt, ohne dass die Stoffe in ihrer Zusammensetzung geändert werden; 2. diejenige, welche annimmt, dass ein jeder Verteilungsgrad einer verschiedenen chemischen Zusammensetzung entspricht.

Die Hypothese der Existenz einer speziellen Kategorie von Additionsverbindungen gestattet, die grundverschiedensten experimentellen Ergebnisse unter einen Gesichtspunkt zu bringen und eine Annäherung zwischen den entgegengesetzten Meinungen herbeizuführen, insoweit als diese Meinungen und Beobachtungen einen Teil der Wahrheit einschliessen. Wenn man annimmt, dass die kolloidalen Stoffe aus einer wechselnden und oft sehr grossen Anzahl inerter Molekeln bestehen, welche mit einer Elektrolytmolekel, die allein den chemischen aktiven Teil repräsentiert, associiert sind, so begreift man, warum es oft schwer ist, die intimen Modifikationen dieser Stoffe zu erfassen. Wenn man bedenkt, welche grosse Variabilität in dem Verhältnis der in den Komplexen vereinigten Körpern vorherrscht, und wenn man weiterhin bedenkt, wie unstabil solche Verbindungen sind, wird man begreiflich finden, dass man diese Körper nicht als wohldefinierte chemische Verbindungen anspricht. Da man bei einem Kolloid bisher

an dem Kriterium der Reinheit festhielt, wurden die Chemiker etwas irre, und die Physiker vernachlässigten, bei Betrachtung der Erscheinungen die Affinitätsregeln und die Gesetze der Valenz in Betracht zu ziehen.

Es musste eine Methode gefunden werden, welche gestattet, die kolloidalen Einheiten von ihrem Mittel abzutrennen, und sie zu fraktionieren, ohne sie zu ändern, dies war mittels Dialyse unmöglich, durch die Ultrafiltration können wir experimentell diesen Bedingungen genügen, und von nun an wird es möglich sein, in vielen Fällen die materiellen Einheiten der Kolloide zu erfassen und zu erforschen, wie sich ihre Eigenschaft je nach ihrer Zusammensetzung, ihrer Struktur und den Verhältnissen des Mediums, ändern.

Ich trachtete, den Begriff der Micelle einzuführen und zu erklären. Ich definiere sie wie folgt:

Die Micelle ist eine Vereinigung von in wechselnder, jedoch bestimmter Anzahl vorhandenen inerten Molekeln mit Elektrolytmolekeln; sie kann nur in ionisiertem Zustand isoliert bleiben, und nur dann, wenn freie Elektrolyte vorhanden sind.

Diese Definition schliesst folgende Ableitung ein, mittels welcher eine Micelle von einer Molekel experimentell unterschieden werden kann. Während die Molekeldielektrolyten oder Elektrolyte einfach oder zusammengesetzt sein können, während sie auch im elektrisch neutralen Zustand isoliert bleiben können, sind die Micellen solche Komplexmolekeln, welche nur dann isoliert bleiben können, wenn sie ionisiert sind. Die Molekel können allein chemisch homogene Systeme bilden, während die Micelle immer nur in Gegenwart anderer Elektrolyte existenzfähig ist. Wenn die Molekel nicht mehr isoliert verbleiben können, so vereinigen sie sich, um homogene und unbegrenzte Phasen zu bilden, wenn die Micellen nicht mehr isoliert bleiben können, so haben sie eine Tendenz, sich, sei es mit andern Elektrolyten, sei es mit andern isoliert gebliebenen Micellen, zu vereinigen; sie bilden hierbei voluminösere, weniger bewegliche Einheiten, welche aber teilweise isoliert bleiben und optisch heterogene Phasen bilden.

Diese Auffassung des Micellarzustandes hat nicht den Nachteil einer ganz arbiträren Teilung der Stoffe in Kolloide und Kristalloide. Sie lässt auch nicht den Irrtum weiter existieren, den man beging, als man optisch heterogene flüssige Systeme, gleichgültig welcher Art und welchen Ursprunges, als Kolloide auffasste.

Bücherschau.

Salpeter und sein Ersatz von K. W. Jurisch. VII + 356 S. Leipzig, S. Hirzel 1908. Preis M. 10.—; geb. M. 12.—.

Die synthetische Herstellung von Stickstoffverbindungen zu Düngezwecken ist einer der theoretischen Triumphe der modernen chemischen Technik. Kaum verbreitete sich im allgemeinern Bewusstsein die Erkenntnis von den wichtigen Änderungen der allgemeinen Lage der Landwirtschaft, welche durch die in absehbarer Zeit bevorstehende Erschöpfung der chilenischen Salpeterlager entstehen muss, so waren auch überall fleissige und geschickte Hände an der Arbeit, um Abhilfe zu schaffen. Gegenwärtig gibt es demgemäss bereits eine ganze Anzahl Methoden, nach welchen man wenigstens die chemische, wenn auch nicht die wirtschaftliche Seite der Frage gelöst hat, und ein Buch, welches die mannigfaltige Literatur des Gegenstandes sammelt, wird unter allen Umständen willkommen sein. Hierin liegt denn auch der Natur der Sache gemäss der Hauptwert des Buches.

Der Inhalt ist in die folgenden Kapitel geteilt: Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat, Stickstoffdüngung, Kalkstickstoff, Salpeter aus Luft. Wie man sieht, ist die Systematik grundsätzlich nicht rationell, da sie teilweise auf Stoffen, teilweise auf ihrer Anwendung beruht. Doch ermöglicht die Inhaltsübersicht und das eingehende Register eine leichtere Benutzung.

Was die grundsätzliche Frage anlangt, die hierbei in Betracht kommt, so handelt es sich offenbar wiederum um ein Energieproblem. Denn der Preisunterschied zwischen dem wertlosen Stickstoff der Luft (der erst dadurch, dass er vom Sauerstoff befreit wird, einen der Trennungsarbeit entsprechenden Wert anzunehmen beginnt) und dem hochwertigen gebundenen Stickstoff beruht ausschliesslich auf dem Energiebetrage, der für die Bindung aufzuwenden ist. Dieser ist an und für sich nicht gering und wächst dadurch, dass die Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff erst bei hoher Temperatur und unvollständig erfolgt, auf sehr hohe Beträge.

Eine rationelle Weltwirtschaft wird daher vor allen Dingen dafür zu sorgen haben, dass die vorhandenen Vorräte gebundenen Stickstoffes rationell ausgenutzt werden, bevor man die grossen Mengen freier Energie opfert, welche zur Bindung des freien notwendig sind. Fragt man sich, wie es hiermit steht, so ist die Antwort höchst unbefriedigend. Bereits Liebig hat dringend auf die grossen Mengen Stickstoff, Phosphor und Kalium hingewiesen, welche mit dem Abfall der Städte grösstenteils ungenützt in die Flüsse und in den Ozean gehen; auch heute sind diese Quellen nur sehr unvollständig gefasst. Jeder Mensch sendet jährlich durch seinen Körper eine Menge gebundenen Stickstoffes, deren Wert als Ammoniak oder Salpeter rund 5 M beträgt; eine Sechsmillionenstadt wie London lässt also für 30 Millionen Mark Stickstoff in die Themse fliessen, was dieser jedenfalls nicht zum Vorteil gereicht. Hierzu kommt der gebundene Stickstoff der fossilen Kohlen. Die verhältnismässig kleinen Mengen hiervon, die zur Gasfabrikation verwendet werden, gestatten gegenwärtig die Sammlung ihres gebundenen Stick-

stoffes. Ferner hat in den letzten Jahren die systematische Verwertung der Nebenprodukte der Kokerei und damit auch des Ammoniaks sich, insbesondere in Deutschland, sehr gut entwickelt, wenn auch hier noch ungemein viel geschehen kann. Aber alle die Kohle, welche unmittelbar in den industriellen und häuslichen Feuerungen verbrannt wird, und welche bei weitem den grössten Teil ausmacht, stellt eine rücksichtslose Verschleuderung dieses wertvollsten Hilfsmittels der Landwirtschaft, des gebundenen Stickstoffes, dar. Die Abhilfe ist längst wiederholt von rationell denkenden Technikern angegeben worden. Sie besteht darin, das man überhaupt alles Brennmaterial, bevor man es dem privaten Verbrauch überlässt, einer vorhergehenden trockenen Destillation unterzieht. Hierbei gewinnt man ausser dem Stickstoff noch all die andern wertvollen Nebenprodukte, und man gewinnt ferner ein Brennmaterial, das nicht nur einen guten Teil seines Schwefels verloren hat, also der Luft entsprechend weniger schweflige und Schwefelsäure mitteilt, sondern auch ein solches, das eine sehr viel kleinere Rauchentwicklung hat: also eine wesentliche Verminderung, wenn nicht Beseitigung der scheusslichen Rauchplage. So stehen wir wieder einmal vor einer technischen Verbesserung, welche, wie jeder wahre Fortschritt solcher Art, gleich mehrere Übelstände auf einmal beseitigt.

Man muss durchaus wünschen und darf es auch erwarten, dass schliesslich die Hauptlinie der Entwicklung sich nach dieser Richtung ziehen wird. Denn die freie Energie wird bei der zunehmenden Beanspruchung immer teurer, und daher sollte man solche Industrien nicht besonders pflegen, bei denen freie Energie für Zwecke verbraucht wird, die man ohne solchen Aufwand dieses primärsten aller Güter ebensogut oder besser erreichen kann. Die angegebenen Quellen gebundenen Stickstoffes sind ja keineswegs die einzigen, und die Aufschliessung der andern, gleichfalls der Entwicklung harrenden, ist eine höchst wichtige Aufgabe. So muss der Berichterstatter in der Bindung des Luftstickstoffes, sei es zu Salpetersäure, sei es zu Cyanamid, einen unrationellen Umweg zu einem Ziele sehen, dessen Erreichung auf rationellerm Wege durchaus innerhalb der Möglichkeit liegt.

W. O.

Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie von B. Szilard. 41 S. Dresden 1908. Th. Steinkopf. Preis M. 1.50.

Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, eiweissartig sich verhaltende anorganische Stoffe herzustellen und in den kolloiden Hydroxyden des Thoriums und Zirkoniums solche Stoffe gefunden. Die Herstellung ist die übliche der Fällung in sehr verdünnter Lösung und Fortwaschung der Elektrolyte. Er gibt an, die letztern praktisch vollkommen beseitigt zu haben.

An seine experimentellen Forschungen knüpft er allgemeine Betrachtungen, welche ihn schliesslich zu einer systematischen Übersicht aller möglichen Zustände materieller Körper führen. Da die Darstellung nicht immer von wünschenswerter Durchsichtigkeit ist, so muss auf eine auszügliche Darstellung dieser Anschauungen verzichtet werden. Durch ihre enge Verbindung mit experimentellen Tatsachen gewinnen diese einen bestimmten Wert, und der Leser kann nur eingeladen werden, sie sich an der Quelle anzuschauen. *W. O.*

Vergangenes und Künftiges aus der Chemie. Biographische und chemische Essays von Sir William Ramsay. Deutsche, um eine autobiographische Skizze vermehrte Ausgabe, übersetzt und bearbeitet von Wilhelm Ostwald. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1909. Preis geb. M. 9.50.

Das Buch beginnt mit einer sehr interessanten Selbstbiographie, die den Verfasser auf seinem persönlichen und wissenschaftlichen Lebensgang zeigt und durch die ausführliche Berücksichtigung persönlicher Zusammenhänge den Eindruck erweckt, dass sie ein Beitrag zur „allgemeinen Biographie des Gelehrten" sein soll. Die dann folgenden beiden Hauptteile unterscheiden sich ziemlich scharf, nicht nur durch die behandelten Themen, sondern auch durch die Art der Behandlung. Die chemischen Essays befassen sich sämtlich mit dem Tatsachenkomplex, der durch die Worte Radium, Becquerelstrahlen, Gasentladungen und Edelgase gekennzeichnet werden kann; einige von ihnen betreffen nur diese Dinge, andere, wie der Aufsatz: „Wie Entdeckungen gemacht werden", wenden sich ihnen allmählich zu. Lebhaft und fesselnd sind sie alle geschrieben, erwecken aber nicht das gleiche Interesse wie die biographischen. In diesen werden Charakterbilder einiger bedeutender Gelehrter in einer Weise gezeichnet, die immer wieder Freude und Genugtuung hervorruft. Anscheinend auf gründlichen Quellenstudien beruhend, bieten sie keine Geschichte der Könige und Schlachten, sondern zeigen die Entwicklung von Gedanken und Persönlichkeiten. Ihre Helden sind Boyle und der wunderliche, durch experimentelle Geschicklichkeit wie durch Klarheit der Anschauung gleich ausgezeichnete Cavendish, Davy und der noch viel zu wenig beachtete Graham, und dann die feine sympathische Gelehrtenfigur Joseph Blacks. Mit besonderer Liebe zeichnet Ramsay die Bilder seines Lehrers William Thomson und des ihm gleichfalls persönlich wohlbekannten Berthelot. Es ist sehr erfreulich zu sehen, wie hier die Vielseitigkeit und der Gedankenreichtum dieses grossen Chemikers, dessen Ansehen in Deutschland nicht ohne seine eigene Schuld merklich gelitten hat, zu ihrem Rechte kommen.

Den Beschluss bildet eine für deutsche Leser wichtige Rede, in der der Verfasser seine Ansichten über die Aufgaben der Universität entwickelt, Ansichten, die wohl sehr wesentlich auf seiner Kenntnis des deutschen Hochschulunterrichts beruhen.

Dass Wilhelm Ostwald die deutsche Ausgabe besorgt hat, ist ein besonders glücklicher Umstand. Gerade dieses Buch hätte einen besser geeigneten Bearbeiter wohl kaum finden können. *K. Drucker.*

Professor Bose und seine Gattin, die beide den Lesern dieser Zeitschrift bekannt sind, haben als Pioniere unserer Wissenschaft sich nach La Plata, Argentinien, begeben, wo der erstere eine Professur angenommen hat. Da insbesondere der Bestand der dortigen Bibliothek sehr viel zu wünschen übrig lässt, so bitte ich, im Interesse der Wissenschaft und ihrer Betätigung, sie mit Separatabzügen, Dubletten und andern wissenschaftlichen Drucksachen zu unterstützen.

Adresse: La Plata, Argentinien, Universidad Nacional.

Wilhelm Ostwald.

Zur Überhitzung von Kristallen.

Von

G. Tammann.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 10. 09.)

Die isotherme Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen wird, wie A. A. Noyes[1]) und W. Nernst[2]) gezeigt haben, durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt, denn an den Grenzflächen der Phasen stellt sich nach Nernst mit ausserordentlicher Geschwindigkeit die Sättigungskonzentration her.

Ausser der isothermen Reaktionsgeschwindigkeit ist für heterogene Systeme noch eine andere Reaktionsgeschwindigkeit, die frei von Komplikationen am besten an Einstoffsystemen studiert werden kann, von Bedeutung, nämlich die Geschwindigkeit der Verschiebung einer Grenzfläche unter Einfluss eines Temperaturgefälles.

Hierher gehören die Vorgänge der Verdampfung, der Sublimation, der Kondensation, der Kristallisation und des Schmelzens.

Es ist wahrscheinlich, dass die Geschwindigkeit dieser Vorgänge in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur in der Regel nur durch den Wärmefluss bedingt wird. Hierfür spricht vor allem die Abhängigkeit der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur; dieselbe wächst vom Schmelzpunkt an mit zunehmender Unterkühlung, weil der Abfluss der Kristallisationswärme mit der Entfernung vom Schmelzpunkt sich vergrössert. Ferner ist hierfür anzuführen, dass die Temperatur der auf Abkühlungs- und Erhitzungskurven sich findenden Haltepunkte durch eine Änderung des Wärmeflusses nicht geändert wird, dass also bei gleicher Verteilung der Grenzen zwischen den Kristallen und ihrer Schmelze die Geschwindigkeit ihrer Verschiebung nur durch den Wärmefluss bestimmt wird, wobei an der Berührungsfläche von Kristall und Flüssigkeit die Temperatur des Schmelzpunktes sich erhält. Schliesslich spricht für die bestimmende Rolle des Wärmeflusses die Erfahrung, dass bei Änderung des Volumens einer Mischung von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 23, 689 (1897).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 52 (1904).

Kristallen und ihrer Schmelze sich der Druck und die Temperatur auf der Schmelzkurve bewegen. Wenn der Einfluss des Druckes auf die Gleichgewichtstemperatur sehr gering ist, so kann man sich hiervon leicht durch Messungen überzeugen[1]. Bei der Volumenänderung ändern sich die Massen der im System vorhandenen Phasen, und die dieser Änderung folgende Wärmetönung stellt die Gleichgewichtstemperatur wieder her. Die Geschwindigkeit der Wärmetönung, der Wärmefluss, bestimmt also auch hier wieder die Geschwindigkeit des Schmelzens oder Kristallisierens.

Solange nur der Wärmefluss die Geschwindigkeit des Wachstums der Phasen im heterogenen System bestimmt, und das scheint mit wenigen Ausnahmen für Zustände, die sich nicht weit von der Gleichgewichtstemperatur entfernen, zu gelten, treten die spezifischen Geschwindigkeiten der Grenzflächenverschiebungen nicht hervor, dieselben machen sich, wie wir es speziell für die Kristallisationsgeschwindigkeit wissen, in der Regel erst bei grösserer Entfernung von der Gleichgewichtstemperatur geltend.

Die Schmelz- und Kristallisationsgeschwindigkeit im Einstoffsystem.

Im folgenden beschränken wir uns auf die Vorgänge des Schmelzens und Kristallisierens im Einstoffsystem und suchen die Frage zu entscheiden, ob immer ohne Ausnahme die Gleichgewichtstemperatur an der Grenze zwischen Kristall und Flüssigkeit sich einstellt, oder ob unter Umständen diese Temperatur auch überschritten, der Kristall also überhitzt werden kann.

Da die lineare Schmelzgeschwindigkeit wie die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit vektorieller Natur ist, so betrachten wir die Verschiebung einer Fläche eines Kristalles, welcher in seiner Schmelze sich befindet. Die Schmelze denken wir uns zur Herstellung stationärer Verhältnisse in lebhafter Bewegung. Die Verschiebung der Kristallfläche möge bei Wärmezufuhr parallel sich selbst erfolgen, und Ätzfiguren, welche beim Schmelzen bisher nicht beobachtet sind, mögen sich nicht bilden.

Bezeichnet ϑ die Temperatur der Schmelze, ϑ_0 die Gleichgewichtstemperatur an der Grenze zwischen Kristall und Schmelze, δ die Dicke der Schicht, welche an der Kristallfläche haftet, und s die Verschiebung der Kristallfläche während der Zeit t, so gilt die Beziehung:

$$v_s = \frac{s}{t} = c_s \frac{\vartheta - \vartheta_0}{\delta}, \tag{1}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 818 (1903).

v_s, die lineare Schmelzungsgeschwindigkeit, ist proportional dem Temperaturgefälle in der Grenzschicht.

Für die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit wird, wenn wir ϑ unter ϑ_0 sinken lassen, die analoge Beziehung:

$$v_k = c_k \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\delta}, \tag{2}$$

gelten.

c_s und c_k sind die Werte der linearen Schmelz- und Kristallisationsgeschwindigkeit, wenn das Temperaturgefälle an der Grenzschicht den Wert 1 hat. Solange ϑ sich nicht zu weit von der Schmelztemperatur ϑ_0 entfernt, wird an der Grenzfläche die Temperatur des Gleichgewichts ϑ_0 sich einstellen, und die Grenzgeschwindigkeit der Reaktion nur durch den Wärmefluss bestimmt sein, dann wird die zum Schmelzen verbrauchte Wärme gleich der durch die Grenzschicht geflossenen sein. Bezeichnet L die absolute Wärmeleitungsfähigkeit in Kalorien pro Flächen- und Zeiteinheit und ϱ die Schmelzwärme des Kristalles pro Volumeneinheit, so gilt:

$$v_s \varrho = \frac{\vartheta - \vartheta_0}{\delta} L, \tag{3}$$

und für den Vorgang der Kristallisation:

$$v_k \varrho = \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\delta} L. \tag{4}$$

Aus (1) und (3), sowie aus (2) und (4) folgt ohne Rücksicht auf das Vorzeichen:

$$c_s = c_k = \frac{L}{\varrho}. \tag{5}$$

Bei gleichem Temperaturgefälle ist der Wärmefluss derselbe, und deshalb sind in der Nähe der Schmelztemperatur die Schmelzgeschwindigkeit und die Kristallisationsgeschwindigkeit einander gleich, und zwar beim Temperaturgefälle 1 gleich dem Quotienten aus der Wärmeleitfähigkeit dividiert durch die auf die Volumeneinheit bezogene Schmelzwärme.

Durch Messungen der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit (K. G.) unterkühlter Schmelzen in Röhren ist festgestellt, dass die K. G. mit wachsender Unterkühlung bis zu einem Grenzwert wächst, welcher für Werte der K. G., die grösser als 3 mm pro Minute sind, innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles unabhängig von der Unterkühlung ist, bei kleinern Werten der K. G. tritt ein scharf ausgesprochenes Maximum der K. G. auf. Wird diese Temperatur nach unten hin überschritten,

so beginnt die K. G. zu fallen. Die K. G. wächst zuerst mit wachsender Unterkühlung, weil das Temperaturgefälle $\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\delta}$ wächst, und wird dann bei grössern Werten der K. G. konstant, offenbar weil $\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\delta}$ von der Unterkühlung unabhängig wird. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass zwischen den Kristallfäden, deren Enden die Kristallisationsgrenze bilden, bei wachsender Unterkühlung neue Fäden entstehen, wodurch die frei werdende Wärmemenge sich über eine längere Schicht verteilt. Wenn schliesslich die ganze Menge der Flüssigkeit in der Kristallisationsgrenze erstarrt, so nimmt mit wachsender Unterkühlung das Temperaturgefälle ab, und da die Wärme nicht mehr hinreicht, die Temperatur der Kristallisationsgrenze auf die Schmelztemperatur zu bringen, so beginnt auch c_k abzunehmen.

Das Temperaturgefälle, bei dem der maximale Wert der K. G. erreicht wird, sei $\left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\delta}\right)_m$. Stellt man am schmelzenden Kristall das Temperaturgefälle $\left(\frac{\vartheta - \vartheta_0}{\delta}\right)_m$ her, so werden, wenn die Änderungen von L und ϱ mit der Temperatur in erster Annäherung zu vernachlässigen sind, nach (3) und (4) die Schmelz- und Kristallisationsgeschwindigkeiten einander gleich sein.

Der Wert v_{km} der K. G. ist der höchste, den sie erreicht, wenn in der Grenzfläche alles kristallisiert. Es wird also bei dem Werte v_{km} während der Verschiebung der Kristallisationsgrenze die Schmelzwärme beim Temperaturgefälle $\left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\delta}\right)_m$ gerade vollständig abgegeben. Führt man umgekehrt an die Kristallisationsgrenze Wärme heran, so wird man dasselbe Temperaturgefälle herstellen müssen, um die Grenze mit einer Geschwindigkeit, welche v_{km} gleich ist, zurückzutreiben. Bei diesem Temperaturgefälle wird dann die herangeführte Wärme vollständig zur Schmelzung verbraucht werden, und die Temperatur des Schmelzpunktes an der Grenze sich noch gerade erhalten können.

Die Schmelzgeschwindigkeit v_s und die Kristallisationsgeschwindigkeit v_k hängen von der Temperatur in einer Weise ab, wie es das Diagramm, Fig. 1, angibt. Beide werden beim Schmelzpunkt Null und wachsen zuerst, wenn die Temperatur sich von der Gleichgewichtstemperatur entfernt, in derselben Weise, weil sich der Wärmefluss in derselben Weise ändert. Die K. G. nimmt aber nur bis zum Werte der maximalen K. G. zu, während die Schmelzgeschwindigkeit, über dem

der maximalen K. G. korrespondierenden Wert, schneller zu wachsen beginnt. Die Differentialkurve, Fig. 2, bringt vor allem zum Ausdruck, dass die Werte c_s und c_k beim Schmelzpunkt einander gleich sind und

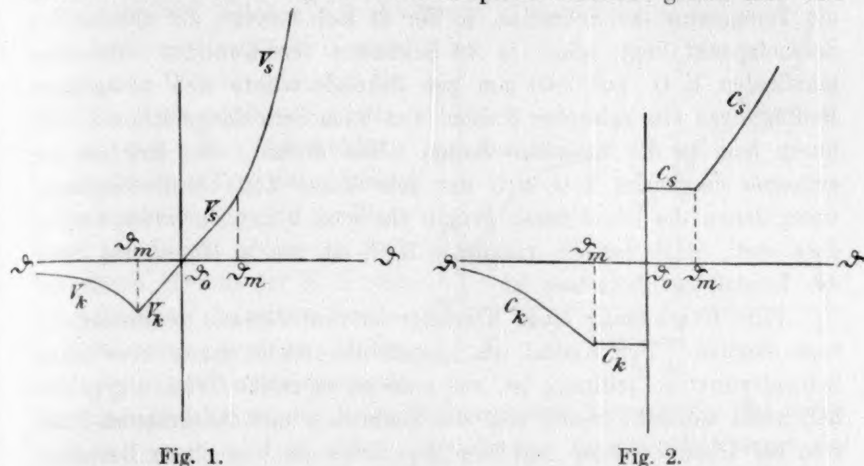


Fig. 1. Fig. 2.

sich dann über gleichen Temperaturintervallen nicht ändern, in diesen Temperaturgebieten ist nur der Wärmefluss für das Schmelzen und Kristallisieren bestimmend. Die eigentlichen Geschwindigkeiten beider Prozesse kommen hier nicht zur Geltung. Erst bei Überschreitung der Temperaturen ϑ_m machen sich die spezifischen Geschwindigkeiten beider Prozesse geltend, und dann erst ändern sie sich mit der Temperatur in einer Weise, wie sie jeder Reaktionsgeschwindigkeit eigentümlich ist, c_k nimmt mit sinkender Temperatur ab, und c_s mit steigender Temperatur zu.

Bedingungen der Überhitzung eines Kristalles in seiner Schmelze.

Wie erwähnt, kann man das Grenztemperaturgefälle, bei deren Überschreitung die Temperatur des Kristalles über seinen Schmelzpunkt steigen muss, mit Hilfe der Gleichung (3) berechnen.

Nehmen wir einen Stoff mit dem absoluten Leitungsvermögen 0·001 g-kal. pro 1 qcm in der Sekunde beim Temperaturgefälle von 1° pro Zentimeter und der Schmelzwärme 30 g-kal. pro 1 ccm, und bringen einen kubischen Kristall dieses Stoffes in eine grosse Menge seiner Schmelze, welche sich in heftiger Bewegung befindet, so werden wir δ nach Ermittlungen von E. Brunner[1]) zu etwa 0·002 cm schätzen können. Wenn die maximale K. G. des Kristalles 1 mm pro Sekunde beträgt, so würde

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 57 (1904).

unter diesen Bedingungen Überhitzung des Kristalles eintreten, wenn die Temperatur der Schmelze um mehr als 6° über den Schmelzpunkt gesteigert würde; aber ein Kristall von 6 cm Seitenlänge wäre, wenn die Temperatur der Schmelze, in der er sich bewegt, 6° über seinem Schmelzpunkt liegt, schon in 30 Sekunden verschwunden. Bei einer maximalen K. G. von 0·01 mm pro Sekunde würde sich unter jenen Bedingungen ein kubischer Kristall von 1 cm Seitenlänge schon 8·3 Minuten lang in der Schmelze halten. Man ersieht, dass Kristalle mit grösserer maximaler K. G. sich nur sehr kurze Zeit bei Bedingungen, unter denen die Überhitzung gerade eintreten könnte, erhalten können, dass aber, je kleiner die maximale K. G. ist, um so länger und höher der Kristall zu überhitzen ist.

Eine Überhitzung eines Kristalles ist nur während seines Schmelzens möglich. Den Kristall als solchen ohne Schmelzung über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, ist, wie eine selten reiche Erfahrung gelehrt hat, nicht möglich; immer tritt das Schmelzen mit der grössten Präzision bei Überschreitung des Schmelzpunktes ein. In dieser Beziehung unterscheiden sich die Flüssigkeiten, welche sich mehr oder weniger tief unterkühlen lassen, wesentlich von ihren Kristallen. Man kann diesen Unterschied auch dahin formulieren, dass die Zahl der Kristallisationszentren in der Volumeneinheit einer unterkühlten Flüssigkeit im Vergleich zur Anzahl der Punkte, in denen die Schmelzung im Kristall beginnt, ausserordentlich klein ist, denn in der Oberfläche des schmelzenden Kristalles scheint die Schmelzung gleichmässig, nicht an einzelnen Punkten, zu erfolgen. Die Tendenz zu kristallisieren ist jedenfalls ungleich geringer als die Tendenz zu schmelzen, weil der Übergang von geordneter zu ungeordneter Molekularanordnung sich viel leichter als der umgekehrte Vorgang vollziehen muss.

Erhitzungskurven nebst Kennzeichen der Überhitzung.

Die experimentelle Verfolgung unserer Fragen auf dem Wege der bisher fingierten Anordnungen wäre schwierig; hierzu bietet sich folgender, viel bequemerer Weg, indem man dem zu untersuchenden Stoff Wärme zuführt, und die Temperatur desselben in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. Wenn auf einer solchen Erhitzungskurve beim Schmelzpunkt ein Haltepunkt nicht auftritt, sondern an seiner Stelle ein Intervall verzögerter Temperaturänderung sich ausbildet, so haben wir hierin ein Kennzeichen geringer Schmelzgeschwindigkeit, und der letzte Teil der schmelzenden Kristalle muss über den Schmelzpunkt erhitzt worden sein. Es muss also die Form der Erhitzungskurven von dem Betrage

des maximalen Wertes der K. G. abhängig sein, und zwar in der Weise, dass auf den Erhitzungskurven aller Stoffe, deren maximale K. G. einen konstanten Wert nicht erreicht, der Haltepunkt durch ein Schmelzintervall ersetzt ist, welches mit abnehmender maximaler K. G. sich verlängert. Wie erwähnt, ist die K. G. für Stoffe mittlerer Schmelzwärme von der Unterkühlung innerhalb eines gewissen Intervalles unabhängig, wenn ihr Wert 3 mm pro Minute übersteigt, weil bei diesen Werten der K. G. die Schmelzwärme hinreicht, um innerhalb eines gewissen Unterkühlungsintervalles das maximale Temperaturgefälle an der Kristallisationsgrenze herzustellen. Da ferner Versuche ergaben, dass dieser Schwellenwert hauptsächlich durch das Wärmeleitvermögen des kristallisierenden Stoffes bedingt wird, denn eine Änderung des äussern Leitvermögens ist nur von geringem Einfluss auf die K. G., so ist dasselbe auch für den entgegengesetzten Prozess des Schmelzens anzunehmen, und infolgedessen muss der Schwellenwert, bei dem die K. G. ihren von der Unterkühlung unabhängigen Wert verliert, mit dem Schwellenwert der Schmelzgeschwindigkeit, bei dem der Haltepunkt auf der Erhitzungskurve in ein Schmelzintervall übergeht, übereinstimmen. Wir haben also bei Stoffen mit einer maximalen K. G. von 3 mm pro Minute einen Haltepunkt auf den Erhitzungskurven und bei Stoffen, deren maximale K. G. unter 3 mm pro Minute sinkt, das mit sinkendem Wert der maximalen K. G. sich verlängernde Intervall zu erwarten. Diese Folgerung wird durch folgende Versuche bestätigt.

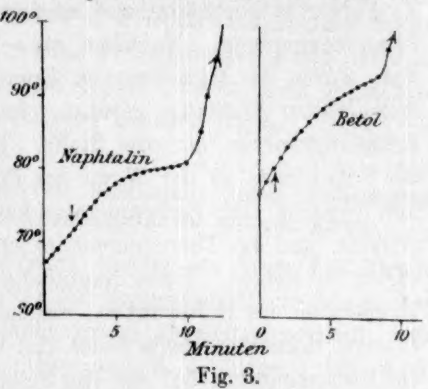


Fig. 3.

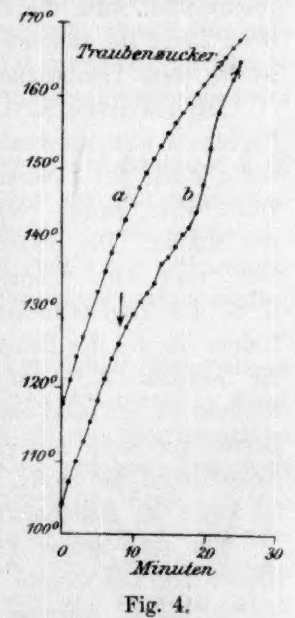


Fig. 4.

Für drei Stoffe von sehr verschiedener normaler K. G. wurden Erhitzungskurven unter möglichst denselben Bedingungen aufgenommen. Je 10 g der Stoffe wurden in ein dünnwandiges, weites Probierglas gebracht und in einem Ölbade, welches durch

einen Rührer in konstanter Bewegung erhalten wurde, erhitzt. Das Naphthalin und Betol waren zuvor geschmolzen, und in der Mitte der Kristallisationsmasse war ein Stabthermometer eingefroren, der Traubenzucker wurde als Pulver eingeschüttet und möglichst fest um das Thermometer herum zusammengepresst. Nachdem etwa ein Drittel der Stoffe geschmolzen war, wurde das Gemenge von Schmelze und Kristallen mit dem Stabthermometer beständig gerührt. In Fig. 3 und 4 übersieht man die Erhitzungskurven der drei Stoffe. Der leicht zu beobachtende Beginn des Schmelzens an der Wand des Probierglases ist durch Pfeile kenntlich gemacht. Die Badtemperatur hat hier den Schmelzpunkt des Stoffes erreicht, und das Thermometer im kristallisierten Stoff beginnt nun verzögert zu steigen. Beim Naphthalin fällt diese Badtemperatur mit der Temperatur des Haltepunktes, welchen das Thermometer im Naphthalin anzeigt, zusammen, beim Betol und besonders beim Traubenzucker liegt die Badtemperatur, bei der das Schmelzen beginnt, unterhalb der Temperatur des Endes der Schmelzung, welche am Thermometer in dem zu untersuchenden Stoffe scharf zu beobachten ist.

Beim Naphthalin erhält sich, nachdem etwa zwei Drittel desselben geschmolzen wird, die Temperatur etwa 2 Minuten lang konstant, beim Betol steigt sie während des Schmelzens beständig, und noch deutlicher ist das beim Traubenzucker wahrzunehmen.

Die maximale K. G. des Naphthalins ist nicht bekannt, weil das Naphthalin sich nur wenig unterkühlen lässt, doch ist sie, weil das Naphthalin schon dicht unter seinem Schmelzpunkt in grossen Kristallen kristallisiert, sicher recht erheblich und bestimmt grösser als 3 mm pro Minute. Die maximale K. G. des Betols beträgt 1·0 mm pro Minute, und seine Schmelzwärme bei 92° ist 18·0 kal. Die maximale K. G. des Traubenzuckers ist, wie der Augenschein lehrt, sehr viel kleiner als die des Betols. Man sieht also, dass, wie zu erwarten war, die maximale K. G. auf die Form der Erhitzungskurven von grösstem Einfluss ist, und dass ein wirklicher Haltepunkt nur auf den Erhitzungskurven der Stoffe mit grösserer K. G. auftritt, während auf den Erhitzungskurven der Stoffe, deren K. G. unterhalb 3 mm pro Minute liegt, an Stelle des Haltepunktes Intervalle auftreten.

Ein sehr reines Präparat von Formanilid, Schmelzpunkt 47·0°, dessen Erhitzungskurve im heftig bewegten Wasserbade aufgenommen wurde, zeigte, entsprechend der Tatsache, dass seine maximale K. G. nur 1 mm pro Minute beträgt, auf der Erhitzungskurve ebenfalls keinen Haltepunkt, sondern während des Schmelzens einen langsamen Anstieg um etwa 2°.

Auf den Abkühlungskurven kann auch bei den Stoffen mit einer K. G. unter 3 mm pro Minute noch ein Haltepunkt auftreten, wenn man nämlich für eine genügende Grösse der Kristallisationsgrenze durch Erzeugung einer sehr grossen Anzahl von Kristallisationszentren Sorge trägt. Bei der Erhitzung des gegebenen Kristallkonglomerates hat man über die Grösse der Berührungsfläche beider Phasen nicht mehr frei zu verfügen, wodurch es zur Überhitzung kommen kann.

Bestimmung des Schmelzpunktes von Kristallen, deren Temperatur beim Erhitzen über die des Schmelzpunktes steigen kann.

Bei Stoffen, deren maximale K. G. kleiner als 3 mm pro Minute ist, kann aus der Erhitzungskurve der Schmelzpunkt im Sinne der Gleichgewichtstemperatur nicht mehr exakt abgeleitet werden. Mit dieser Schwierigkeit hatten A. L. Day und E. T. Allen[1]) bei ihren Untersuchungen über das Schmelzen des Albites und Mikroklins sowie ihrer isomorphen Mischungen mit Anorthit zu kämpfen. Sie halfen sich durch folgende Annahme: „Die beste Annäherung an einen Schmelzpunkt ist dort, wo der Anstieg der Temperatur am langsamsten ist, und dies wird eintreten, wenn die dem Thermoelement zunächstliegende Stelle schmilzt". Diese Temperatur dürfte etwas höher als die Gleichgewichtstemperatur liegen und von der Erhitzungsgeschwindigkeit nicht unabhängig sein.

Sicherer wird man den Schmelzpunkt, wenn die maximale K. G. klein ist, bestimmen, indem man die Temperatur des Gleichgewichtes zwischen Kristallen und ihren Schmelzen aufsucht. Zu diesem Zwecke könnte man sich der mikroskopischen, der dilatometrischen und anderer Methoden, die zur Bestimmung von Umwandlungspunkten benutzt werden, bedienen.

Mikroskopisch liesse sich mit einer guten Vorrichtung für konstante Temperatur das Wachsen und Abschmelzen von Kristallen in ihrer Schmelze verfolgen und aus diesen Beobachtungen die Gleichgewichtstemperatur interpolieren. Versuche mit Lävulose ergaben, dass wohl das Wachsen der Kristalle messend zu verfolgen ist, dass aber das Schmelzen für die Messung doch zu unregelmässig erfolgt. Es verschieben sich die Kristallflächen nicht parallel sich selbst, auch die Kanten und Ecken der Kriställchen runden sich ab, wodurch, auch wenn auf die Richtung geachtet wird, doch recht erhebliche Differenzen der Schmelzgeschwindigkeiten auftreten. Hierzu kommt noch, dass bei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 1 (1906).

kleinen Geschwindigkeiten die Temperatur längere Zeit konstant zu erhalten ist, um einen sichern Wert für die Schmelz- oder Kristallisationsgeschwindigkeit zu messen, da aber die am Mikroskop zu verwendenden Heizvorrichtungen dieser Bedingung kaum genügen, so wird man, wo nicht besondere Schwierigkeiten entstehen, der mikroskopischen Methode die dilatometrische vorzuziehen haben.

In ein Dilatometer wurden 6 g Lävulose, welche mit Paraffinöl zu einem dicken Brei angerieben waren, gebracht. Das Volumen des Dilatometers betrug 12 ccm und 1 Skalenteil 0·0001 des Volumens. Das Dilatometer wurde in einem Bade, dessen Temperatur während einer halben Stunde bis auf 0·1° konstant erhalten werden konnte, erwärmt, und, nachdem etwa ein Drittel der Lävulose geschmolzen war, und alle Luftblasen entfernt waren, die Volumenänderungen seiner Füllung bei konstanter Temperatur beobachtet. In der folgenden Tabelle übersieht man diese Volumenänderungen pro Minute in Abhängigkeit von der Badtemperatur, in Fig. 5 sind dieselben in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Am ersten Tage:		Am zweiten Tage:	
Badtemperatur	Volumenänderung in Skalenteilen pro Minute	Badtemperatur	Volumenänderung in Skalenteilen pro Minute
97·0°	+ 2·5	93·0°	+ 1·06
94·5	+ 1·05	89·8	+ 0·12
93·1	+ 0·60	89·1	— 0·04
90·6	— 0·11	87·7	— 0·08
88·8	— 0·16	Schmelzpunkt 89·6°	
83·8	— 0·09		
79·6	— 0·01		
Schmelzpunkt 91·0°			

Das Schmelzen der Lävulose ist, wie gewöhnlich, von einer Volumenvergrösserung und die Kristallisation von einer Verkleinerung des Volumens begleitet. Die Kurve der Volumenänderung bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Temperatur hat eine eigentümliche Form, Fig. 5, welche auf Grund unserer Kenntnisse über die lineare K.G. leicht abzuleiten ist. Da die lineare K. G. bei tiefern Unterkühlungen mit sinkender Temperatur abnimmt, so gilt dasselbe für die Volumenverkleinerungen, und da die lineare K. G. in Abhängigkeit von der Unterkühlung ein Maximum hat, welches um so näher der Schmelztemperatur liegt, je kleiner die maximale K. G. ist, so müssen auch die Volumenverkleinerungen ein Maximum haben. Bei der Lävulose liegt dieses Maximum nur 1° unterhalb des Schmelzpunktes. Von diesem Maximum an nehmen dann mit der K. G. die Volumenverkleinerungen

bis zum Schmelzpunkt ab, um beim Schmelzpunkt den Nullwert zu erreichen, dann bei weiterer Temperaturerhöhung ihr Vorzeichen zu wechseln und schliesslich schnell anzuwachsen.

Wenn das Kristallisieren und Schmelzen entsprechend dem Wärmefluss vor sich geht, so muss der Teil *db* der Kurve der Volumenänderungen symmetrisch zur Temperaturachse liegen, und vom Punkte *d* an, der dem Punkte *b* korrespondiert, müsste mit steigender Temperatur die Überhitzung der schmelzenden Kristalle eintreten.

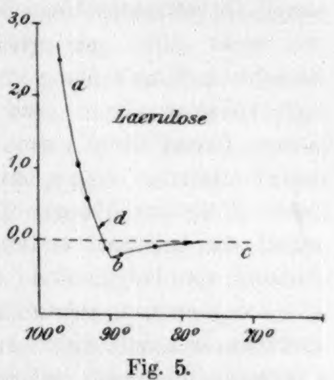


Fig. 5.

Die exakte Ermittlung der Gleichgewichtstemperatur ist nun leicht auszuführen, der Schnittpunkt der Kurve *ab* mit der Temperaturachse ist die gesuchte Temperatur. Aus den Beobachtungen am ersten Tage, welche in acht Stunden ausgeführt wurden, folgt der Schmelzpunkt zu 91·0°. Als am folgenden Tage die Bestimmung wiederholt wurde, hatte sich die Kurve der Volumenänderungen merklich verschoben, und der Schmelzpunkt war auf 89·6° gefallen. In der Schmelze der Lävulose vollzieht sich also schon etwa bei 90° eine langsame Veränderung. Erwärmt man die Lävulose 60 Stunden lang auf 95 bis 100°, so nimmt ihre K. G. so weit ab, dass die Kristallisation im Dilatometer nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Stoffe, bei denen die Überhitzung von Kristallen leicht auszuführen ist.

Die Fähigkeit, sich während des Schmelzens überhitzen zu lassen, kommt, streng genommen, allen Kristallen zu, doch ist sehr häufig die Schmelzgeschwindigkeit, welche überschritten werden muss, damit eine merkliche Überhitzung eintreten kann, so gross, dass praktisch nicht die genügende Wärmemenge an den Stoff herangeführt werden kann. Die Wärmemenge, welche dem Kristall mindestens zuzuführen ist, um seine Überhitzung zu erzielen, ist gleich dem Produkt $q\,.(\mathrm{K.\,G.})\,.\,\varrho$, des Querschnittes q, der linearen maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit K. G. und der auf die Volumeneinheit bezogenen Schmelzwärme ϱ. Wie früher[1]) gezeigt, hat die maximale K. G. für verschiedene Stoffe ausserordentlich verschiedene Werte, und eine Beziehung dieser Werte zur Konstitution oder andern physikalischen Eigenschaften der Stoffe

[1]) Schmelzen und Kristallisieren S. 131

ist bisher nicht gefunden worden. Auffallend ist es allerdings, dass Flüssigkeiten, deren Viskosität abnorm hoch beim Schmelzpunkt ist, ganz abnorm kleine Werte der maximalen K. G. haben. Abnorm kleine Werte der K. G. finden sich bei den Feldspaten und Zuckerarten. Man kann aber die Viskosität nicht als den einzigen Grund kleiner Werte der K. G. betrachten, denn bei der Umwandlung von Kristallarten treffen wir nicht selten sehr grosse lineare Umwandlungsgeschwindigkeiten, obwohl die Umwandlung in einem Medium ungleich höherer Viskosität sich vollzieht als bei der Kristallisation viskoser Schmelzen. Einen andern Grund für die abnorm kleinen Werte der K. G. bei Feldspaten und Zuckerarten könnte man in einer komplizierten Molekularstruktur dieser Stoffe im flüssigen Zustande suchen. Wenn bei der Kristallisation ein langsam verlaufender Vorgang, der in der Spaltung oder Bildung von Polymolekeln bestehen könnte, sich vollziehen würde, so könnten hierdurch abnorm kleine Werte der K. G. bedingt werden. Um hierüber eventuell einen Aufschluss zu erhalten, wurden die Gefrierpunkte der Lösungen einiger amorpher Zuckerarten bestimmt. Traubenzucker, Rohrzucker und Lävulose wurden vorsichtig geschmolzen, die Gläser von Rohrzucker und Traubenzucker gepulvert und in Wasser von 20° gelöst. Die Lävulose war bei Zimmertemperatur teigartig, infolgedessen wurde zur Beschleunigung der Auflösung bis 40° erwärmt. Gleich nach Herstellung der Lösungen vom Gehalt m g auf 100 g Wasser wurde ihre Gefrierpunktserniedrigung Δt ermittelt. Mit der Konstanten $E = 18{\cdot}4$ ergibt sich hieraus das Molekulargewicht $M_{gef.}$. Abegg[1]) hat die Molekulargewichte der Lösungen der kristallisierten Stoffe M_k für etwas höhere Konzentrationen m_k bestimmt:

	m	Δt		M gef.	M_k	m_k	M entsprechend der Formel
amorpher Traubenzucker	1·27	0·141	0·111	166	175	4·72	180
	3·41	0·378	0·113	163			
Rohrzucker	1·26	0·078	0·062	297	317	11·59	342
	2·36	0·167	0·071	260			
Lävulose	2·60	0·316	0·121	152	155	9·97	180

Die gefundenen Molekulargewichte, $M_{gef.}$, sind durchweg etwas kleiner als die von Abegg für die kristallisierten Stoffe bestimmten und die den Formeln entsprechenden Molekulargewichte. Es rührt das möglicherweise daher, dass die amorphen Stoffe geringe Mengen von beim Schmelzen gebildeten Zersetzungsprodukten enthielten. Der ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 209 (1894).

schmolzene Rohrzucker hatte sich etwas gebräunt, und der Traubenzucker war gelb geworden.

Jedenfalls ist das Molekulargewicht der in Wasser gelösten amorphen Zuckerarten von dem der kristallisierten nicht verschieden; wenn sich auch bei der Kristallisation der Zuckerarten ihr Molekulargewicht ändern sollte, wandeln sich doch beim Lösen im Wasser die gebildeten Polymolekeln schnell in die normalen Molekeln um.

Wir haben gesehen, dass die Überhitzung von Kristallen während ihrer Schmelzung im allgemeinen eintreten kann, wenn nur der Wärmefluss zum Kristall genügend gross ist, und dass die Überhitzung bei um so geringerm Wärmefluss eintritt, je geringer die maximale lineare K. G. des Kristalles ist. Die Überhitzung eines Kristalles ist aber doch nicht als Analogon der Unterkühlung einer Schmelze aufzufassen. Denn Flüssigkeiten kann man häufig leicht bei Temperaturen unterhalb ihres Schmelzpunktes frei von Kristallen als mehr oder weniger instabile Gebilde realisieren, aber Kristalle können bei Temperaturen oberhalb ihrer Schmelzpunkte nur im Zustande der Schmelzung realisiert werden. Dieser fundamentale Unterschied kann darauf zurückgeführt werden, dass die Zahl der Punkte, in denen die Schmelzung im Kristall eintritt, im Vergleich zur Zahl der Punkte, in denen die Kristallisation in einer Flüssigkeit eintritt, ausserordentlich gross ist, was vom Standpunkt molekular-kinetischer Auffassung durchaus plausibel ist.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Die Dissociation von *HBr* und *HJ* bei hohen Temperaturen. I.

Von

Kurt Vogel v. Falckenstein.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 6. 09.)

Meine in der letzten Zeit gemachten Versuche über die Dissociation des *HBr* und des *HJ* möchte ich schon jetzt veröffentlichen, obgleich Prof. Nernst in Berlin dasselbe Problem augenblicklich theoretisch bearbeitet. Jedoch werde ich mich im folgenden hauptsächlich mit den experimentellen Ergebnissen meiner Arbeit befassen und werde mit der Kritik der erhaltenen Zahlen auf das Erscheinen der Nernstschen Berechnung warten.

Erster Teil.

Die Dissociation von *HBr* bei 1024, 1108 und 1222° C.

Es liegen bereits Messungen vor, die sich mit der Dissociation von *HBr* befassen, oder aus denen sie doch rechnerisch zu ermitteln ist.

Die Dissociation von *HBr* erfolgt nach der Gleichung $2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$. Bei höhern Temperaturen geht dieser Reaktion ein weiterer Zerfall des entstandenen Br_2 in $\rightarrow 2Br$ parallel. Jedoch kann letzterer zunächst unberücksichtigt bleiben.

Bodenstein und Geiger[1]) haben die elektromotorische Kraft von Ketten

$$Br_2 - HBr - H_2$$

bei 30° gemessen. Mit Hilfe der aus den Versuchen berechneten Reaktionsenergie und der Wärmetönung lässt sich die thermodynamische Formel für die Gleichung $2HBr \rightleftarrows H_2 + Br_2$ aufstellen. Die von mir gefundenen Werte ergeben im allgemeinen Übereinstimmung mit der so berechneten Formel.

Dagegen scheinen Messungen, die von Herrn Reichenbach nach Mitteilung von Bodenstein[2]) bei 650—750° ausgeführt worden sind,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 70 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 61 (1904).

bedeutend zu hohe Werte geliefert zu haben. Bodenstein gibt diesen Mangel selbst zu.

Methode.

Bei meinen Versuchen arbeitete ich mit einer statischen Methode, die von Herrn Löwenstein[1]) im Göttinger physikalisch-chemischen Institut zuerst angewendet worden ist.

Die Anordnung beruht auf der Eigenschaft des Platins, bei höherer Temperatur für H_2 durchlässig zu sein, während alle andern Gase zurückgehalten werden. Es wirkt hier gewissermassen für die Gase wie ein Filter, dessen Poren so klein sind, dass nur die sehr kleinen H_2-Moleküle durchgelassen werden. Dieses wohl etwas grobsinnliche Bild ermöglicht, sich eine gute Vorstellung von der Wirkungsweise des *Pt* zu machen.

Der tatsächliche Vorgang der H_2-Wanderung ist wahrscheinlich chemischer Natur, indem sich intermediär *HPt*-Verbindungen bilden.

Eine bis zum Vakuum ausgepumpte dickwandige Platinbirne befindet sich im Innenraum eines Erhitzungsapparates. Sie ist nach aussen verbunden mit einem Manometer, an dem die in ihrem Innern auftretenden Druckänderungen abgelesen werden können. Die zu untersuchenden Gase streichen an ihrer erhitzten Aussenfläche vorbei. Lassen wir H_2 in das Erhitzungsgefäss treten, so diffundiert dieses so lange in das Innere der Birne, bis in ihr derselbe H_2-Druck herrscht wie an ihrer Aussenseite. Wird durch Verdrängung des H_2 aus dem äussern Raume durch ein anderes durchströmendes Gas der H_2-Druck gleich Null gemacht, so stellt sich wieder das ursprüngliche Vakuum durch Herausdiffundieren des H_2 ein.

Strömen Wasserstoffverbindungen an der Birne vorbei, so diffundiert das durch ihren Zerfall entstandene H_2 bis zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes zwischen dem H_2-Druck an der Aussen- und Innenseite der Platinwandung in die Birne hinein.

Auch *HBr* dissociiert zum Teil in H_2 und Br_2. Es befindet sich also beim Durchleiten von *HBr* ein Gemisch von H_2, Br_2 und *HBr* in Berührung mit der Platinoberfläche. Nur ersterer wird vom Platinfilter durchgelassen.

Die Drucksteigerung in der Birne kann am Manometer verfolgt werden. Gleichgewicht ist erreicht, sobald dieses konstanten Druck zeigt. Ist vor dem Versuch mehr H_2 in der Birne als dem Dissociationsgleichgewicht entspricht, so stellt sich dieses unter Druckvermin-

---

[1]) Dissertation Göttingen 1905 und Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 715 (1906).

derung ein. Der H_2 wandert bei dem Versuch in entgegengesetzter Richtung wie oben aus der Birne heraus. Da sich schliesslich dasselbe Gleichgewicht einstellen muss wie beim ersten Versuch, so sind diese Gegenversuche eine wichtige Kontrolle für die Richtigkeit einer Messung.

Nach diesem Prinzip sind von Löwenstein Messungen der Dissociation von H_2O und HCl bei 1500—1700° gemacht worden. v. Wartenberg[1]) konnte durch Verwendung von Ir statt Pt die Beobachtungen für H_2O bis 2000° ausdehnen. Die grösste Ähnlichkeit mit meinen Versuchen hat die Arbeit von Preuner[2]) über die Dissociation des H_2S zwischen 850 und 1250°. So wie ich ein flüssiges oder festes Dissociationsprodukt (Br_2, J_2) erhielt, bildete sich bei ihm der feste Schwefel.

Versuchsanordnung.

Die Erhitzungsversuche wurden in einem von Heraeus gelieferten Röhrenofen ausgeführt. Das Rohr des Ofens hatte eine Länge von 62 cm und einen Durchmesser von 5 cm. Es war mit einem Band von Platinfolie umwickelt, war nach aussen durch Wärmeisolierung geschützt und wurde mit Gleichstrom geheizt. Mit Öfen dieser Konstruktion sind Temperaturen bis 1300° zu erzielen.

Der Erhitzungsapparat lag in der Weise, wie in der Figur angedeutet ist, im Ofen, auf beiden Seiten 8—10 cm herausragend.

Der durchsichtige, aus Quarzglas gefertigte Apparat war von Heraeus geliefert.

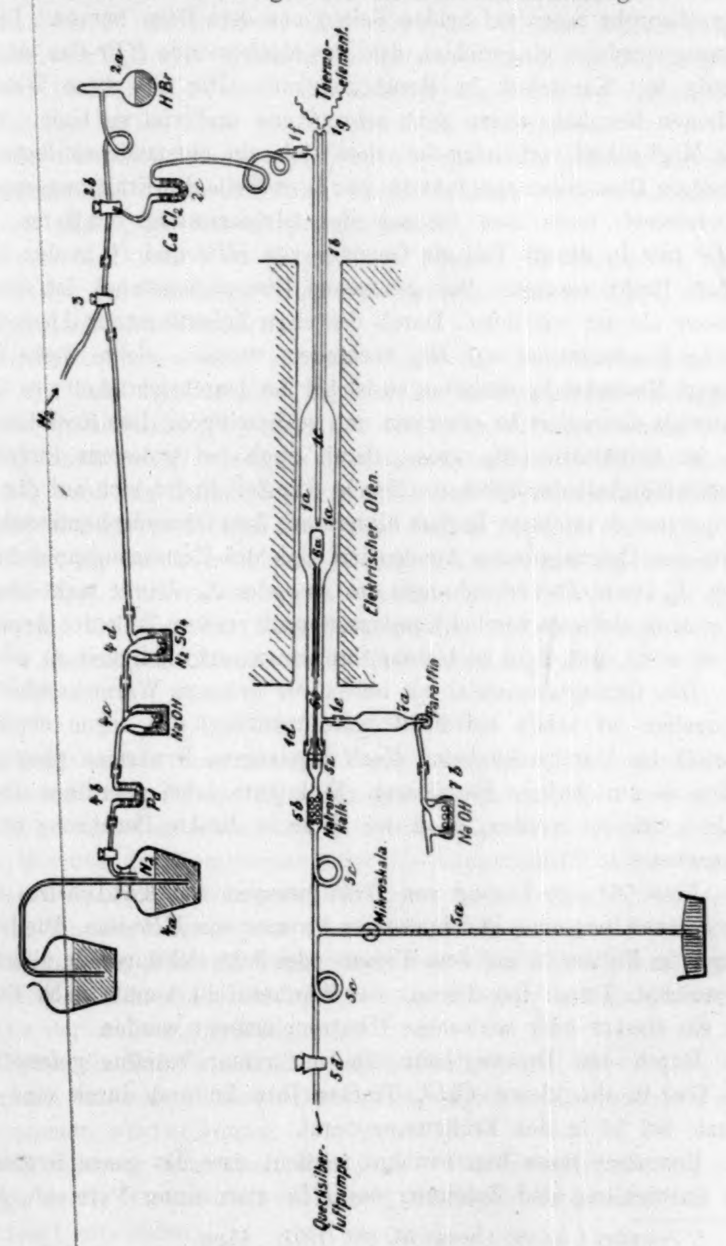
Der erweiterte Reaktionsraum 1a hat einen Durchmesser von 4 cm und ist 20 cm lang. Er war von einem Geflecht gesponnener Quarzglasfäden umgeben, um ihn vor direkter Berührung mit der Marquardtschen Masse des Erhitzungsrohres zu schützen. (Mit Asbest als Füllmaterial habe ich bei hoher Temperatur sehr schlechte Erfahrungen gemacht.) Das Zuleitungsrohr 1b ist möglichst eng. In diesem liegt das Rohr 1c mit ihm in 1g verschmolzen. Es reicht bis zum hintern Teile des Reaktionsraumes und dient zur Einführung des Thermoelementes.

Die Platinbirne 6a setzt sich in der Platinkapillare 6b fort. Diese ist im erhitzten Teile von einer engen Porzellanröhre umgeben, die mit Al_2O_3 und Wasserglas verkittet ist, so dass H_2-Diffusion an dieser Stelle verhindert wird. Der freie Raum des Ableitungsrohres ist möglichst mit Quarzwolle in der Zone des Wärmeabfalles ausgefüllt, um den Reaktionsraum gegen den dahinter liegenden Kondensationsraum der festen und flüssigen Dissociationsprodukte abzuschliessen. Der Glas-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 526 (1906).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **55**, 279 (1907).

teil 5e, in den das Ende der Platinkapillare eingeschmolzen ist, ist durch Kautschuk bei 1d mit der Quarzröhre verbunden. Bei 1f und 1e sind Kautschukverbindungen für die Zu- und Ableitung.



Die komplizierte Form des teuren Quarzapparates ist durch meine Vorversuche gerechtfertigt. Zunächst hatte ich versucht, mit einer Anordnung zu arbeiten, die der von Preuner[1]) entspricht. Ein langes Porzellanrohr ragte auf beiden Seiten aus dem Ofen heraus. Die Zuleitung wurde so eingerichtet, dass das einströmende *HBr*-Gas möglichst wenig mit Kautschuk in Berührung kam. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate waren sehr schwankend und viel zu hoch. Sobald die Möglichkeit vorhanden ist, dass sich ein entstandenes festes oder flüssiges Dissociationsprodukt im vordern Teile des Erhitzungsapparates kondensiert, muss eine Störung des Gleichgewichts eintreten. Statt *HBr* tritt in diesem Fall ein Gemisch von *HBr* und H_2 in den eigentlichen Reaktionsraum. Der gemessene Dissociationsdruck ist demnach grösser als der wirkliche. Durch das enge Zuleitungsrohr 1b soll eine solche Kondensation von Br_2 verhindert werden. Sollte diese in geringem Masse bei 1g eintreten, so ist bei der Durchsichtigkeit des Quarzmaterials dies sofort zu erkennen und zu beseitigen. Der Reaktionsraum 1a ist verhältnismässig gross, damit auch bei grösserer Strömungsgeschwindigkeit das durchstreichende Gas Zeit findet, sich auf die Ofentemperatur zu erhitzen. In dem hintern aus dem Ofenrohr herausragenden Teile des Quarzapparates kondensiert sich das Zersetzungsprodukt Br_2, resp. J_2, sowie *Pt*-Verbindungen des Br_2 oder J_2. Damit nicht ähnliche Störungen eintreten wie bei Kondensation im vordern Teile des Apparates, ist es nötig, mit nicht zu kleiner Strömungsgeschwindigkeit zu arbeiten.

Das Quarzglasmaterial hat neben der grössern Wärmebeständigkeit (Porzellan ist schon bei 1200° gasdurchlässig) den schon erwähnten Vorteil der Durchsichtigkeit. Nach tagelangem Erwärmen über 1200° zeigte es nur geringe Entglasung. Es musste dabei allerdings die Vorsicht gebraucht werden, es in der Hitze in direkte Berührung nur mit Quarzwolle zu bringen.

Eine 66%ige Lösung von *HBr* (bezogen von Kahlbaum) diente zur Entwicklung eines gleichmässigen Stromes von *HBr*-Gas. Die Lösung wurde im Kolben 2a auf dem Wasser- oder Schwefelsäurebade allmählich angewärmt. Durch Regulierung der Wärmezufuhr konnte nach Bedürfnis ein starker oder schwacher Gasstrom erzeugt werden.

Durch den Dreiwegehahn 2b (mit reiner Vaseline gefettet) trat das Gas in die kleine $CaCl_2$-Trockenröhre 2c und durch eine Glasspirale bei 1f in den Erhitzungsapparat.

Besonders muss hier erwähnt werden, dass das ganze System für die Entwicklung und Zuleitung des *HBr* starr unter Vermeidung von

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 55, 281 (1907). Figur.

Kautschuk verbunden war. Nur die Verbindungsstelle 1f zwischen Quarz und Glas konnte auf keine andere Weise hergestellt werden.

Da der Luftsauerstoff mit HBr Wasser und Br_2 bildet, wurde nicht Luft, sondern N_2 als inaktives Gas verwendet. Dieser wurde durch Überleiten von Luft über glühende Cu-Späne erhalten und in den 50 Liter haltenden Glasballon 4a über alkalischer Pyrogallollösung aufbewahrt, um noch die letzten Reste von Sauerstoff zu absorbieren.

Beim Gebrauch wurde der N_2 über erhitztes Pd geleitet, um (4b) etwa anhaftenden H_2 zu entfernen. Er wurde dann weiter durch $NaOH$ und konz. H_2SO_4 gewaschen und getrocknet.

Wasserstoff wurde im Kippschen Apparat 3a hergestellt oder elektrolytisch entwickelt, gereinigt und getrocknet durch $HgCl_2$, konz. H_2SO_4, $NaOH$ und Natronkalk.

Die austretenden Gase strömten durch den Paraffinabschluss 7a. Grösse und Zahl der Gasblasen ergaben die Strömungsgeschwindigkeit.

Die Waschflasche 7b diente zur Absorption des austretenden HBr und Br_2 durch $NaOH$. Genügte dies beim schnellen Durchleiten nicht, so wurde noch ein Turm mit Natronkalk und Holzkohle angeschaltet.

Das Manometer bestand aus einer weiten Kapillare 5a unten in ein grosses Hg-Gefäss mündend. Durch den Glashahn 5d konnte es mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung gebracht werden. Die Erweiterung 5b war mit Natronkalk gefüllt, um etwa mitgerissenen HBr zu absorbieren. Bei 5c sind Glasspiralen angebracht.

Ausführung der Versuche.

Mit der soeben beschriebenen Versuchsanordnung war es möglich, abwechselnd HBr, N_2 und H_2 durch den Erhitzungsapparat und an der Platinbirne vorbei zu leiten. Die Druckablesung erfolgte am Manometer durch Messung der Verschiebung der Hg-Kuppe. Über dieser befand sich eine kleine Schicht von konz. H_2SO_4, um die Ablesung zu erleichtern, und eine Formveränderung der Quecksilberoberfläche zu verhindern.

Da für den HBr die Ausschläge sehr klein waren, wurde eine durchsichtige Mikroskala, die in $^1/_{10}$ mm geteilt war, mit Kanadabalsam in Höhe der Ablesung befestigt.

Hinter die Skala wurde eine Lichtquelle gebracht, so dass die Ablesung mit einer abgeblendeten, zehnfach vergrössernden kleinen Lupe vorgenommen werden konnte.

Zugleich war aber auch eine genaue Barometerbeobachtung notwendig, da die Barometerschwankungen häufig die Grössenordnung der Ausschläge erreichten.

Temperaturveränderungen der Quecksilbersäule wurden durch wärmeisolierende Wattetafeln, die zwischen Ofen und Manometer gebracht wurden, verhindert.

Die Temperaturmessungen wurden mit einem *Pt*, *PtRh*-Thermoelement an der Millivoltskala ausgeführt. Bei der Eichung durch den Goldschmelzpunkt 1064° wurde gefunden 9·97 statt 10·21 Millivolt nach Holborn und Day[1]) bei Reduktion der Temperatur der äussern Lötstelle auf 0°. Unter Berücksichtigung dieser Eichungsdifferenz wurden die Temperaturen aus den abgelesenen Spannungen berechnet.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.

Zunächst wurde die Birne und das System 5 durch eine abgekürzte automatische Quecksilberluftpumpe nach Ubbelohde[2]) evakuiert und dann der Hahn 5d geschlossen.

Um eine inaktive Atmosphäre im erhitzten Reaktionsraum zu haben, wurde N_2 durch den Apparat geleitet. Dieser wurde dann durch einen kräftigen Strom von *HBr* verdrängt.

An der Mikroskala wurde das Fallen der Quecksilbersäule unter gleichzeitiger genauer Barometerbeobachtung verfolgt. Nach etwa einer Stunde (bei 1220° in kürzerer Zeit) hatte die Quecksilberkuppe einen konstanten Stand erreicht, auf dem sie noch 10 bis 20 Minuten gelassen wurde.

Wurde nun von neuem N_2 eingeleitet, so begann das Quecksilber wieder zu steigen, bis es unter Berücksichtigung der Barometerverschiebung in die ursprüngliche Lage zurückgekehrt war. Bei den sehr geringen hierbei auftretenden Unregelmässigkeiten wurde als Nullpunkt für den Ausschlag das Mittel aus der Ablesung vor dem Versuch und nach der N_2-Einleitung verwendet.

Eine andere Art von Messungen bestand darin, zunächst H_2 durch den Apparat zu leiten. Hierdurch trat ein Fallen des Quecksilbers unter den Gleichgewichtspunkt ein. Wurde jetzt *HBr* eingeleitet, so wanderte das überschüssige H_2 während des Versuches aus der Birne heraus. Das Quecksilber stieg zu demselben Punkte, den es vorher durch Fallen erreicht hatte.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die durch Fallen oder durch Steigen des Quecksilbers erreichten Punkte fast identisch sind. Da aber einerseits der wirkliche Gleichgewichtszustand sich erst nach langer Zeit einstellt, anderseits das Platin einen gewissen Trägheitswiderstand leistet, zeigen die Ablesungen eine kleine Differenz, die beim *HBr*

[1]) Drudes Ann. **2**, 526 (1900).

[2]) Zeitschr. f. angew. Ghemie **19**, S. 1.

etwa 0·2—0·3 mm beträgt. Bei den viel grössern Ausschlägen des *HJ* sind auch die Differenzen entsprechend grösser. Bei allen Versuchsreihen liess sich aber gleichmässig feststellen, dass der H_2-Druck in der Birne grösser bleibt, wenn das Gas aus ihr herausdiffundiert als im umgekehrten Fall.

Unter den eben angegebenen Voraussetzungen lässt sich nun leicht der wirkliche Gleichgewichtspunkt ermitteln als das Mittel der durch Versuch und Gegenversuch gefundenen Zahlen.

Versuchsergebnisse.

Tabelle 1.

Versuche mit *HBr* bei 1024°. Der H_2-Druck nimmt bis zum Gleichgewicht zu.

Nr.	H_2-Druck in mm	Gesamtgasdruck in mm	t
1	1·9	758·8	1023°
2	1·75	759·9	1019
3	1·7	762·8	1030
4	1·9	764·7	1023
Mittel	1·81	761·58	1024°

Hieraus Dissociation bei 1024°

$$\frac{1{\cdot}81 \,.\, 2}{761{\cdot}58} = 0{\cdot}467\,\%.$$

Tabelle 2.

Gegenversuche bei 1023°. Der H_2-Druck nimmt bis zum Gleichgewicht ab.

Nr.	H_2-Druck in mm	Gesamtgasdruck in mm	t
1	2·0	758·5	1023°
2	2·1	758	1022
3	2·15	763·8	1023
4	1·8	764·6	1024
Mittel	2·01	761·12	1023°

Hieraus Dissociation bei 1023°

$$\frac{2{\cdot}01 \,.\, 2}{761{\cdot}12} = 0{\cdot}528\,\%.$$

Mittel aus Versuch und Gegenversuch $\alpha_{1224^\circ} = 0{\cdot}50\,\%$.

Tabelle 3.

Versuche mit *HBr* bei 1107°. Der H_2-Druck nimmt bis zum Gleichgewicht zu.

Nr.	H_2-Druck in mm	Gesamtgasdruck in mm	t
1	2·55	760·2	1111°
2	2·65	759·7	1098
3	2·35	753·7	1107
4	2·1	754·8	1107
5	2·6	758·5	1107
6	2·95	759·9	1108
7	3·55	768·9	1108
8	2·15	770·3	1107
9	2·75	771·2	1112
10	3·0	772·8	1109
Mittel	2·67	763	1107°

Hieraus Dissociation bei 1107°

$$\frac{2{\cdot}67 \,.\, 2}{763} = 0{\cdot}70\,\%.$$

Tabelle 4.

Gegenversuche mit *HBr* bis 1108°. Der H_2 nimmt bis zum Gleichgewicht ab.

Nr.	H_2-Druck in mm	Gesamtgasdruck in mm	t
1	2·8	756·7	1105°
2	3·5	760·6	1108
3	2·45	769·4	1108
4	2·85	772·0	1111
Mittel	2·90	764·7	1108°

Hieraus Dissociation bei 1108°

$$\frac{2{\cdot}90 \,.\, 2}{764{\cdot}7} = 0{\cdot}758\,\%.$$

Mittel aus Versuch und Gegenversuch $\alpha_{1108^\circ} = 0{\cdot}73\,\%$

Tabelle 5.

Versuche mit HBr bei 1222°. Der H_2-Druck nimmt bis zum Gleichgewicht zu.

Nr.	H_2-Druck in mm	Gesamtgasdruck in mm	t
1	3·95	776·5	1224°
2	3·45	776·6	1222
3	4·2	776·8	1220
4	4·15	777·3	1226
5	4·45	777·8	1219
Mittel	4·05	777·0	1222°

Hieraus Dissociation bei 1222°

$$\frac{4{\cdot}05\,.\,2}{777} = 1{\cdot}04\,\%$$

Tabelle 6.

Gegenversuche mit HBr bei 1222°. Der H_2-Druck nimmt bis zum Gleichgewicht ab.

Nr.	H_2-Druck in mm	Gesamtgasdruck in mm	t
1	3·6	776·6	1222°
2	4·7	777	1226
3	4·6	778·2	1219
Mittel	4·3	777·3	1222°

Hieraus Dissociation bei 1222°

$$\frac{4{\cdot}3\,.\,2}{777{\cdot}3} = 1{\cdot}11\,\%.$$

Mittel aus Versuch und Gegenversuch $\alpha_{1222^0} = 1{\cdot}08\,\%$.

Wie ich schon im Anfang meiner Abhandlung betont habe, will ich vor Erscheinen der Nernstschen Berechnung von einer ausführlichen theoretischen Deutung meiner Resultate absehen.

Es sei aber schon hier bemerkt, dass Haber[1]) aus den Messungen der E. K. der $Br_2 - HBr - H_2$-Kette von Bodenstein und Geiger[2]) eine Formel ableitet, für die die Summe der spezifischen Wärmen als Null angenommen wurde. Diese Formel für die Gleichung $HBr \rightleftarrows {}^1/_2 Br_2 + {}^1/_2 H_2$:

$$A = 12200 - RT \ln \frac{2\,.(1-\alpha)}{\alpha} + 2\,T$$

ergibt fast dieselben Werte, die ich gefunden habe.

Tabelle 7.

Die Dissociation von *HBr*. Zusammenstellung.

t^0	T absolute Temperatur	α gefunden	α berechnet nach Haber
1024°	1297°	0·50 %	0·63 %
1108	1381	0·73	0·84
1222	1495	1·08	1·15

Wenn man bedenkt, dass die Formel auf Messungen bei 30° beruht, und dass sie ohne Berücksichtigung der spez. Wärmen in ganz roher Form aufgestellt ist, so ist die Übereinstimmung eine überraschende. Bei weiterer Kritik der Resultate muss allerdings noch ein anderer Vorgang $Br_2 \rightleftarrows 2\,Br$ in Betracht gezogen werden.

[1]) Thermodynamik techn. Gasreaktionen 1905 S. 96.

[2]) Loc. cit.

Zweiter Teil.

Die Dissociation des HJ bei 1022 und 1217° C.

Methode und Versuchsanordnung für die Messung der Dissociation von $2HJ \rightarrow J_2 + H_2$ sind im wesentlichen dieselben wie beim HBr beschrieben wurde.

Zur Erzeugung eines regelmässigen HJ-Stromes wurde eine HJ-Lösung vom spez. Gewicht 1·96 (nach Zeisel und Fanto, geliefert von Kahlbaum) im Kolben 2a, siehe Figur, durch ein Schwefelsäurebad erwärmt.

Die Versuche wurden in derselben Weise und mit denselben Apparaten ausgeführt, die für den HBr gedient hatten.

Da die Ausschläge des Manometers einer ganz andern Grössenordnung angehörten als die bei HBr beobachteten, wurde die Mikroskala durch eine Millimeterskala ersetzt.

Gewisse Schwierigkeiten machte die Ausscheidung von festem Jod im hintern Teile des Erhitzungsrohres. Besonders bei 1e trat häufig Verstopfung ein, die durch Abnahme der Gummiverbindung und Erhitzung der Stelle durch die Bunsenflamme gehoben werden musste. Dieser Teil des Apparates beanspruchte daher eine beständige, sehr sorgfältige Beobachtung, zumal da durch Verstopfung eine Erhöhung des Gesamtdrukes und damit eine unkontrollierbare Veränderung der Dissociation zu erwarten war.

Der Paraffinabschluss 7a wurde bei diesen Versuchen fortgelassen und direkt an 7b angeschlossen.

Versuchsergebnisse.

Tabelle 8.

Versuche mit HJ bei 1022°. Der H_2-Druck nimmt bis zum Gleichgewicht zu.

Nr.	H_2-Druck in mm	Gesamtgasdruck in mm	t
1	122·5	775	1023°
2	126	759·8	1017
3	123	761·9	1019
4	121	762·8	1027
Mittel	124·1	764·9	1022°

Hieraus Dissociation bei 1022°

$$\frac{124{\cdot}1\,.\,2}{764{\cdot}9} = 32{\cdot}45\,\%.$$

Tabelle 9.

Gegenversuche mit HJ bei 1022°. Der H_2-Druck nimmt bis zum Gleichgewicht ab.

Nr.	H_2-Druck in mm	Gesamtgasdruck in mm	t
1	126·5	761·2	1019°
2	127·5	762·5	1026
Mittel	127	761·9	1022°

Hieraus Dissociation bei 1022°

$$\frac{127\,.\,2}{761{\cdot}9} = 33{\cdot}35\,\%.$$

Mittel aus Versuch und Gegenversuch $\beta_{1022^\circ} = 32{\cdot}9\,\%$.

Tabelle 10.

Versuche mit *HJ* bei 1218°. Der H_2-Druck nimmt bis zum Gleichgewicht zu.

Nr.	H_2-Druck in mm	Gesamtgasdruck in mm	*t*
1	148	777	1218°
2	136	777·5	1218
3	148	776	1220
4	146	775	1214
Mittel	144·5	776·4	1218°

Hieraus Dissociation bei 1218°

$$\frac{144{\cdot}5\,.\,2}{776{\cdot}4} = 37{\cdot}2\,\%.$$

Tabelle 11.

Gegenversuche mit *HJ* bei 1216°. Der H_2-Druck nimmt bis zum Gleichgewicht ab.

Nr.	H_2-Druck in mm	Gesamtgasdruck in mm	*t*
1	143	776·5	1218°
2	151	775	1214
Mittel	147	775·8	1216°

Hieraus Dissociation bei 1216°

$$\frac{147\,.\,2}{775{\cdot}8} = 37{\cdot}9\,\%.$$

Mittel aus Versuch und Gegenversuch $\beta_{1217^\circ} = 37{\cdot}55\,\%$.

Tabelle 12.

Die Dissociation von *HJ*. Zusammenstellung.

t°	*T* absolute Temperatur	β gefunden
1022°	1295°	32·9 %
1217	1490	37·55

Bei den verhältnismässig hohen Versuchstemperaturen verläuft jedenfalls neben der Dissociation von *HJ*, in viel höherem Masse als bei Br_2, eine Reaktion $J_2 \rightarrow 2J$, die merklichen Einfluss auf die Zersetzungswerte gewinnen kann.

In einer spätern Veröffentlichung will ich versuchen, die erhaltenen Versuchsresultate mit dieser Tatsache, mit der erwarteten Nernstschen Berechnung und mit den sehr ausführlichen Dissociationsbestimmungen von Bodenstein[1]) zwischen 280 und 520° in rechnerische Übereinstimmung zu bringen.

Die vorliegenden Versuche sind im chemischen Laboratorium der Forstakademie in Eberswalde ausgeführt worden. An dieser Stelle möchte ich Herrn Geh. Rat Remelé, dem Vorstand des hiesigen Laboratoriums, meinen Dank aussprechen für die bedeutende Unterstützung der sehr kostspieligen Experimente aus den Mitteln seines Laboratoriumsfonds.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 295 (1899).

Über die Änderung der Kompressibilität bei der Erweichung eines amorphen Stoffes.

Von

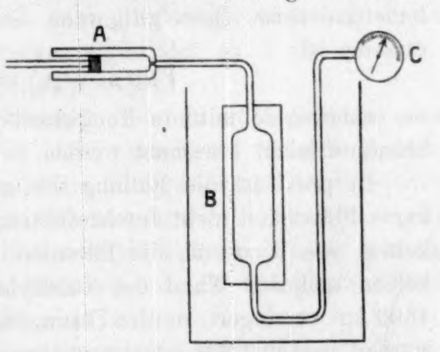
Alfred Dennys Cowper und G. Tammann.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 6.10 . 09.)

Zur Bestimmung der Kompressibilität von Flüssigkeiten bedient man sich eines Dilatometers aus Glas, in dem das Volumen der Flüssigkeit für konstante Temperatur bei verschiedenen Drucken durch direkte Beobachtung (Amagat), durch elektrische Kontakte (Tait und Amagat) oder durch die Bestimmung der Änderung des Widerstandes eines Elektrolyten im Dilatometerrohr (Barus) bestimmt wird.

Die Anwendung dieser Methoden würde bei Untersuchung eines Stoffes, der innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles seine Viskosität sehr erheblich ändert, auf nicht leicht zu überwindende Schwierigkeiten stossen; wir haben deshalb gesucht, eine von den früher angewandten Methoden prinzipiell verschiedene zur Ausführung von Kompressibilitätsbestimmungen zu benutzen. Diese Methode ist sowohl auf Flüssigkeiten als auch auf feste Stoffe anwendbar und besonders zur Untersuchung amorpher Stoffe innerhalb ihres Erweichungsintervalles geeignet.



Das Wesen der angewandten Methode besteht darin, dass man durch Messung der Verschiebungen eines dicht schliessenden Kolbens *A* (Figur) das Volumen einer Flüssigkeit bestimmt, welche in ein Gefäss *B* gepresst werden muss, um in demselben den Druck von p_1 auf p_2 zu steigern.

Füllt man den ganzen Apparat mit einer Flüssigkeit, deren Volumenisotherme bekannt ist, so kann man die Volumenvergrösserung,

welche der gesamte Apparat, Zylinder, Versuchszylinder und Manometer bei der Drucksteigerung von p_1 auf p_2 erfahren, bestimmen. Sind in dieser Weise die Konstanten des Apparates ermittelt, so kann man leicht die Bestimmungen wiederholen, nachdem man den Apparat mit einer zweiten Flüssigkeit gefüllt hat. Man erfährt dann die Volumenänderungen der zweiten Flüssigkeit bei Steigerung des Druckes von p_1 auf p_2.

Bedeutet μ_2 die mittlere bekannte Kompressibilität des ersten Stoffes pro Volumeneinheit zwischen den Drucken p_1 und p_2 und V das Volumen des Apparates beim Druck p_1, so ist Δv_1 die Volumenverkleinerung, welche der Stoff bei Steigerung des Druckes von p_1 auf p_2 erfährt.

$$V\mu_1(p_2 - p_1) = \Delta v_1.$$

In Wirklichkeit wird man aber für die Volumenänderung, abgeleitet aus der Kolbenverschiebung, einen grössern Wert als Δv_1, den Wert Δv_c, finden, weil sich das Volumen des Apparates durch die Drucksteigerung ausdehnt.

Wenn während des Versuches alle Teile des Apparates dieselbe Temperatur haben, so wird die Volumenausdehnung des Apparates Δv_g sich zu:

$$-\Delta v_g = \Delta v_1 - \Delta v_c$$

ergeben.

Für eine zweite Flüssigkeit bedeutet μ_x die mittlere Kompressibilität pro Volumeneinheit bei der Druckänderung von p_1 auf p_2 und Δv_x die aus der entsprechenden Kolbenverschiebung abgeleitete Volumenänderung. Dann gilt, wenn die Temperatur des ganzen Apparates dieselbe ist:

$$V\mu_x(p_2 - p_1) = \Delta v_x - \Delta v_g,$$

die unbekannte mittlere Kompressibilität μ_x kann also als einzige Unbekannte leicht berechnet werden.

In praxi ist die Füllung des ganzen Apparates mit einer beliebigen Flüssigkeit nicht durchzuführen, weil nur für sehr viskose Flüssigkeiten, wie Ricinusöl, die Filtration derselben zwischen einem Ebonitkolben und der Wand des Stahlzylinders so weit für Drucke bis zu 1500 kg verringert werden kann, dass Filtrationsverluste nicht mehr störend wirken. Man ist also gezwungen, vor allem die Kompressibilität des Ricinusöls für das Temperatur- und Druckintervall, in dem andere Stoffe untersucht werden sollen, zu bestimmen. Diese Bestimmungen lassen sich durchführen, wenn man zuerst die Kolbenverschiebungen für bestimmte Druckänderungen bei verschiedenen Temperaturen bei Füllung des ganzen Apparates mit Ricinusöl bestimmt, dann ein mög-

lichst grosses Volumen des Ricinusöls durch ein gleiches Volumen Wasser V_w ersetzt und nun die Bestimmungen der Kolbenverschiebungen wiederholt. Für die Volumenänderung bei der Ölfüllung gilt dann die Beziehung:

$$\Delta v_b = V_w \mu_0 (p_2 - p_1) + \Delta v_0 - \Delta v_g + \Delta\Delta v_0$$

und nach Ersetzung des Ölvolumens V_w durch Wasser die Beziehung:

$$\Delta v_b' = V_w \mu_w (p_2 - p_1) + \Delta v_0 - \Delta v_g + \Delta\Delta v_0'.$$

Hier bedeuten Δv_b und $\Delta v_b'$ die aus den direkt beobachteten Kolbenverschiebungen abgeleiteten Volumenänderungen, μ_0 und μ_w die mittlern Kompressibilitäten des Öls und des Wassers pro Volumeneinheit für das Druckintervall $p_2 - p_1$, Δv_0 die Volumenänderung des Öls, welches bei der Öl-Wasserfüllung im Apparat verbleibt, und Δv_g die Dehnung des Apparatvolumens. Ausserdem hat man folgende Korrektionen, die in den Korrektionsgliedern $\Delta\Delta v_0$ und $\Delta\Delta v_0'$ enthalten sind, zu berücksichtigen. Im allgemeinen sind die Temperaturen des Öls im Zylinder A und im Gefäss B verschieden, beim Pressen des Öls aus A nach B wird dasselbe also sein Volumen ändern, und zwar um den Betrag $\Delta v_b (1 + \beta \Delta t)$, wo Δv_b sich aus der Kolbenverschiebung ergibt, β der Ausdehnungskoeffizient des Öls, und Δt die Temperaturdifferenz zwischen dem Zylinder A und dem Gefäss B ist. Ferner wird, wenn die Kompressibilität des Öls und des andern Stoffes, dessen Kompressibilität mit der des Öls verglichen werden soll, verschieden sind, der Apparat mehr oder weniger Öl enthalten, als dem Volumen Δv_0 entspricht. Die Differenz dieser Ölvolumina ist gleich der Differenz der entsprechenden Volumenänderungen Δv_b und $\Delta v_b'$, und die Volumenänderung dieser Ölmenge bei Anwendung des Druckes ergibt sich zu:

$$(\Delta v_b' - \Delta v_b) \mu_0 (p_2 - p_1).$$

Zur Ableitung dieser μ_0-Werte werden diese zuerst angenähert und ohne Anbringung der Korrektion $\Delta\Delta v_0'$ berechnet. Durch Berücksichtigung der Korrektion $\Delta\Delta v_0'$ wird die Kompressibilität des Ricinusöls bis auf 4% geändert. Nach Subtraktion der beiden Gleichungen ergibt sich die Differenz der mittlern Kompressibilitäten für Wasser und Ricinusöl und damit auch die des Ricinusöls, da die Kompressibilitäten des Wassers von Amagat gemessen sind.

Um schliesslich die Kompressibilität eines amorphen Stoffes in seinem Erweichungsintervall zu messen, wurde ein Teil des Öls durch amorphen Traubenzucker ersetzt. Bedeuten V_x das Volumen des Traubenzuckers, V_0 das Volumen des Öls, und wenn $V_x + V_0 = V_w$, so ergibt sich für den Traubenzucker die Gleichung:

$$\Delta v_b'' = (V_0 \mu_0 + V_x \mu_x)(p_2 - p_1) + \Delta v_0 - \Delta v_g + \Delta\Delta v_0''.$$

$\Delta v_0 - \Delta v_g$ ist hier aus dem Versuch mit Wasser bekannt, und da μ_0, die Kompressibilität des Öls, auch bekannt ist, so lässt sich μ_x, die Kompressibilität des Traubenzuckers, berechnen.

Betreffs Ausführung der Versuche ist zu bemerken, dass der Querschnitt des in den gut ausgeschliffenen Zylinder passenden Ebonitkolbens 0·5409 qcm betrug, und dass die Verschiebung des Kolbens mit Hilfe eines Nonius mit Sicherheit auf 0·1 mm abgelesen werden konnte. Beim Versuch mit Wasser fasste das vollständig gefüllte Gefäss B 113·4 g Wasser, so dass im ganzen Apparat nur wenige ccm beim Kolben sowie im Rohr nach dem Manometer und der Manometerfeder vorhanden waren. Die Volumina des Wassers wurden der Tabelle von Amagat[1]) entnommen. Für Temperaturen über 50° bei Drucken über 1000 kg mussten die Volumina des Wassers auf Grundlage der Amagatschen Angaben extrapoliert werden.

Die Mittel aus den Differenzen der Kolbenverschiebungen bei steigendem und fallendem Druck für 20 Versuchsreihen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Druck in kg pro 1 qcm:	250—500	500—1000	1000—1500	1500—2000
Mittel der Differenzen ohne Rücksicht auf Vorzeichen:	0·49 mm	0·52 mm	0·45 mm	3·07 mm
Prozentische Abweichung:	1·9%	1·3%	1·3%	8·9%
Mittel der Differenzen mit Rücksicht auf Vorzeichen:	+ 0·47 mm	+ 0·08 mm	— 0·33 mm	— 3·07 mm

Wenn methodische Fehler ausgeschlossen wären, so müssten sich die Mittel der Differenzen der Kolbenverschiebungen mit Rücksicht auf ihre Vorzeichen dem Wert Null nähern. Man ersieht, dass eigentlich nur die Kolbenverschiebungen zwischen 500—1000 kg dieser Forderung genügen; offenbar kompensieren sich hier zwei Fehlerquellen. Bei 250 bis 500 kg sind die Kolbenverschiebungen bei steigendem Druck durchweg grösser als die bei fallendem Druck, was vielleicht zum Teil auf eine Verschiebung des Ebonitkolbens an der Kolbenstange durch eine Dehnung des Ebonitkolbens bei fallendem Druck und Schrumpfung desselben bei steigendem Druck zurückzuführen ist, zum Teil aber bestimmt dadurch verursacht wird, dass das Manometer nicht streng reversibel war, sondern bei fallendem Druck durchweg um 20—30 kg höhere Drucke angab als bei steigendem Drucke. Dieses Manometer stammte von Schäffer und Budenberg, Magdeburg-Buckau, und war dort ausgewogen worden. Seine Angaben bei steigendem Druck waren um höchstens 2 kg kleiner als der Normalgewichtsbelastung entsprach. Zwischen 1000—1500 kg machen sich schon Filtrationsverluste geltend,

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] **29**, 505 (1893).

da hier die Kolbenverschiebungen bei steigendem Druck zu häufig kleiner sind als bei fallendem Druck, doch sind diese Filtrationsverluste hier noch nicht so gross, dass der durch sie bedingte Fehler im Mittel 1% übersteigt. Viel grösser werden die Filtrationsverluste zwischen 1500—2000 kg, wo sie bei steigendem Druck Fehler gegen 10% verursachen. Da sich die Kolbenverschiebung bei fallendem Druck schneller bestimmen lässt, als bei steigendem Druck, so sind die Filtrationsverluste bei fallendem Druck kleiner als bei steigendem Druck; infolgedessen wurden nur diese Bestimmungen zur Berechnung der Kompressibilitäten zwischen 1500—2000 kg benutzt, und da es möglich war, mit Hilfe eines Hahnes zwischen dem Gefäss *B* und dem Kolben *A*, die Zeit, während der Filtrationsverluste entstehen konnten, erheblich zu kürzen, so dürften die bei fallendem Druck bestimmten Kolbenverschiebungen zwischen 1500—2000 kg nur um 2—3% kleiner sein als die wahren Kolbenverschiebungen. Während der Bestimmung einer Kolbenverschiebung schwankte die Badtemperatur um nicht mehr als 0·1° entsprechend einer Druckänderung im Apparat von 1 kg pro 1 qcm. Wegen Abflusses der Kompressionswärme, bzw. Zuflusses der Dilatationswärme musste beim Versuch mit Wasser mindestens 10 Minuten lang gewartet werden, bei Ricinusöl betrug diese Zeit 15 Minuten und beim kristallisierten Zucker 20 Minuten. Am längsten dauerte es, bis der Druck im Apparat konstant wurde, die Temperatur in demselben sich also ausgeglichen hatte, beim amorphen Traubenzucker, nachdem derselbe zu einer kompakten Masse zusammengeflossen war.

In der folgenden Tabelle sind die mittleren Kompressibilitäten des Ricinusöls bezogen auf das Volumen beim Druck von 1 kg pro 1 qcm, die Werte $\frac{1}{V_{p=1}} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta p}$ für Temperaturen von 25—100° und für Drucke von 250—2000 kg pro 1 qcm zusammengestellt, die Kompressibilität des Ricinusöls wächst linear mit der Temperatur an, und zwar um so langsamer, je höher der Druck ist. Mit steigendem Druck nimmt die Kompressibilität erheblich ab, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist.

Tabelle 1.

Kompressibilität des Ricinusöls, multipliziert mit 10^7.

Druckintervall in kg pro 1 qcm	25°	50°	60°	75°	100°
250—500	415	472	483	512	567
500—1000	358	398	412	434	473
1000—1500	314	326	326	336	362
1500—2000	267	268	246	264	281
250—2000	317	348	350	368	400

Der kristallisierte Traubenzucker war von Kahlbaum als Präparat „Kahlbaum“ bezogen und wurde als grobes Pulver bei 100° getrocknet. Mit diesem Pulver wurde das Gefäss *B* möglichst angefüllt, indem das Pulver im Gefäss möglichst fest zusammengestampft wurde. Leider gelang es in dieser Weise nur 81·70 g kristallisierten Traubenzucker, also 53·1 ccm bei 25° in das Gefäss *B*, das bei dieser Temperatur 113·4 g Wasser fasste, zu bringen. Es musste also noch ein Ölvolumen zur Füllung des Gefässes hinzukommen, welches grösser war als das Volumen des Traubenzuckers; hierdurch wird die Genauigkeit der Kompressibilitätsbestimmungen erheblich vermindert.

Der amorphe Traubenzucker wurde durch Schmelzen des kristallisierten bei 175°, wobei eine leichte Bräunung des Zuckers eintrat, hergestellt. Nach dem Pulvern des Traubenzuckerglases wurde das Pulver, welches an der Luft schnell Wasser anzieht, in den Exsikkator, und späterhin dieselbe Gewichtsmenge wie beim kristallisierten Traubenzucker in das Gefäss *B* gebracht. Nachdem das Pulver im Gefäss *B* zusammengestampft war, musste die Luft im Pulver durch Ricinusöl ersetzt werden. Zu diesem Zweck wurde das Öl in das Gefäss gepresst, bis der Druck von 3000 kg erreicht war. Bei darauf folgender Druckerniedrigung trat Öl, aus dem sich grosse Luftmengen entwickelten, aus dem Apparat. Nach 4—5 maliger Wiederholung dieser Manipulation war das aus dem Apparat tretende Öl luftfrei, die Luft im Pulver war also vollständig durch Öl ersetzt. Die im Apparat bei Druck von 1 kg pro 1 qcm und verschiedenen Temperaturen vorhandenen Volumina in ccm kristallisierten und amorphen Traubenzuckers waren folgende:

	bei 25°	50°	75°	100°
Traubenzucker kristallisiert	53·1	53·7	54·2	54·3
„ amorph	54·2	54·9	55·7	56·5

In den Tabellen 2 und 3 sind die mittlern Kompressibilitäten für kristallisierten und amorphen Traubenzucker, bezogen auf ihr Volumen bei 25° und den Druck von 1 kg, die Werte $\frac{1}{V_{p=1}} \frac{\Delta v}{\Delta p}$, für Temperaturen von 25—100° und für Drucke von 250—2000 kg zusammengestellt.

Tabelle 2.

Kompressibilität des kristallisierten Traubenzuckers, multipliziert mit 10^7.

Druckintervall in kg pro 1 qcm	25°	50°	60°	75°	100°
250—500	89	62	78	75	64
500—1000	72	82	88	84	82
1000—1500	81	76	71	68	69
1500—2000	79	86	63	65	47
250—2000	84	79	74	73	66

Tabelle 3.

Kompressibilität des amorphen Traubenzuckers, multipliziert mit 10^7.

Druckintervall in kg pro 1 qcm	25°	50°	60°	75°	100°
250—500	120	135	134	145	156
500—1000	124	138	130	151	165
1000—1500	106	132	127	134	146
1500—2000	130	133	119	136	115
250—2000	120	134	126	141	144

Die kleinen Kompressibilitäten des kristallisierten Traubenzuckers haben recht erhebliche prozentische Fehler, welche die Abhängigkeit der Kompressibilität vom Druck und der Temperatur nicht deutlicher hervortreten lassen. Merkwürdigerweise scheint beim kristallisierten Traubenzucker die Kompressibilität mit steigender Temperatur abzunehmen. Verwirft man aber die Bestimmungen, bei denen der Druck über 1500 kg gesteigert wurde, aus Gründen, auf die oben hingewiesen wurde, so kann man nur behaupten, dass die Änderung der Kompressibilität mit der Temperatur hier kleiner ist als der mittlere Fehler der Bestimmungen. Auch die Summen der drei ersten mittlern Kompressibilitäten ändern sich unregelmässig mit der Temperatur.

Wie der Einfluss der Temperatur auf die Kompressibilität beim kristallisierten Traubenzucker durch die mittlere Abweichung vom Mittel der Kompressibilitäten im Betrage von 9% verdeckt wird, so tritt auch der Einfluss des Druckes auf die Kompressibilität hier nicht mehr hervor. Innerhalb des Fehlers von 9% ist im Temperaturintervall von 25—100° und im Druckintervall von 250—1500 kg die Kompressibilität des kristallisierten Traubenzuckers vom Druck und der Temperatur unabhängig und hat den mittlern Wert von $76 . 10^{-7}$, der mit einem Fehler von $6{\cdot}6 . 10^{-7}$ behaftet sein kann.

An den Kompressibilitäten des amorphen Traubenzuckers, die fast doppelt so gross sind als die des kristallisierten, tritt schon deutlich der Einfluss der Temperatur und des Druckes hervor, und zwar wächst hier, wie in der Regel, die Kompressibilität mit der Temperatur und nimmt mit wachsendem Druck etwas ab. Innerhalb der Fehlergrenzen lassen sich die mittlern Kompressibilitäten des amorphen Traubenzuckers mit Ausnahme der Kompressibilitäten zwischen 1500 und 2000, deren Fehler, wie wir sahen, besonders gross sind, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch lineare Gleichungen mit einem positiven Temperaturkoeffizienten darstellen. Diese Gleichungen sind folgende:

Für die Kompressibilitäten zwischen 250— 500 kg $\mu = 108 . 10^{-7} + 0{\cdot}48 . 10^{-7}\, t$,
" " " " 500—1000 " $\mu = 110 . 10^{-7} + 0{\cdot}55 . 10^{-7}\, t$,
" " " " 1000—1500 " $\mu = 92 . 10^{-7} + 0{\cdot}53 . 10^{-7}\, t$.

Das Volumen des amorphen Traubenzuckers ändert sich also bei Drucken zwischen 250—1500 kg linear mit der Temperatur. Dieses Resultat stimmt mit dem früher[1]) für das Betol beim Druck einer Atmosphäre gefundenen überein. Auch für das amorphe Betol ergab sich zwischen —16° und 155° eine lineare Änderung des Volumens mit der Temperatur. Beide Stoffe, der amorphe Traubenzucker und das amorphe Betol, ändern aber in ganz ausserordentlicher Weise im untersuchten Temperaturintervall ihre Viskosität. Der amorphe Traubenzucker ist bei 65° für geringe Kräfte nicht mehr beweglich, mit steigender Temperatur nimmt seine Viskosität schnell ab, und bei 25° ist der amorphe Traubenzucker schon ein sprödes Glas. Bei Betol liegt die Temperatur, bei der das flüssige Betol unbeweglich wird, bei 0°, und bei —20° ist das Betol ebenfalls ein hartes Glas, während es bei 100° eine recht leicht bewegliche Flüssigkeit ist. Der grossen Änderung der innern Reibung mit der Temperatur entspricht bei beiden Stoffen keine Änderung der Ausdehnung, die Volumenisobaren dieser Stoffe verlaufen von Temperaturen, bei denen sie leicht bewegliche Flüssigkeiten sind, bis zu Temperaturen, bei denen sie spröde Gläser sind, geradlinig. Hieraus und aus der linearen Abhängigkeit der Kompressibilität im Erweichungsintervall des Traubenzuckers folgt, dass die Ursachen der hochgradigen Viskositätsänderung mit der Temperatur nicht in einer der Viskosität parallel gehenden Änderung des innern Druckes zu suchen sind, der innere Druck wird sich vielmehr wie das Volumen und die Kompressibilität linear mit der Temperatur ändern. Dass ungeachtet der geringen Änderung des innern Druckes im Erweichungsintervall die Viskosität sich so sehr erheblich ändert, kann man sich durch folgendes Bild veranschaulichen. Denkt man sich starre Kugeln umgeben von je einer Gummischicht, so wird die Beweglichkeit eines solchen Systems ausserordentlich schnell abzunehmen beginnen, wie Berührung unter den Kugeln eintritt; eine geringe Steigerung des äussern Druckes wird dann das Kugelsystem fast starr erscheinen lassen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 31 (1899).

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung mit dem Binnendruck und van der Waals' Grössen *a* und *b*.

Mitteilung zu der Abhandlung von P. Walden.

Von

I. Traube.

(Eingegangen am 24. 7. 09.)

In einer Reihe von Arbeiten[1]) habe ich zum ersten[2]) Male in umfassender Weise van der Waals' Zustandsgleichung auf homogene Flüssigkeiten angewandt, indem ich mich vornehmlich zur Berechnung der Grössen *a* und *b* einer gelegentlich von Lewis[3]) empfohlenen Methode bediente.

Herr P. Walden[4]) hat sich nun in einer grossen Serie zusammenhängender Arbeiten in verdientester Weise den gleichen Problemen zugewandt und hat auch wiederholt in liebenswürdiger Weise auf meine bisher veröffentlichten Arbeiten Bezug genommen. Dennoch halte ich mich für berechtigt, seine Ausführungen in dieser Beziehung in einigen Punkten zu ändern, bzw. zu ergänzen.

Während Herr Walden[5]) früher der Ansicht war, dass die Association der Lösungsmittel, sowie ihre dissociierende Kraft und Dielektrizitätskonstante nicht einander parallel gehen, stellt er sich jetzt mit Recht auf den Standpunkt, dass nicht nur eine sehr enge Beziehung zwischen diesen Eigenschaften besteht, sondern dass alle diese Eigenschaften in engster Beziehung zu den Binnendrucken stehen.

Das ist aber gerade, wie Herr Walden wohl übersah, eines der wesentlichsten Ergebnisse meiner Arbeiten.

---

[1]) Ann. d. Physik [3] **61**, 383 (1897); [4] **5**, 548 (1901); **8**, 267 (1902); **22**, 519 (1907).

[2]) Vgl. hierüber Ann. d. Physik [3] **61**, und [4] **5**, 550.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 382 (1900).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 385 (1909).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 129 (1906).

In den Ber. d. d. chem. Ges, **40,** 736 (1907) findet sich folgende Tabelle:

	Binnendruck in Atm. bei 0°	Associations-faktor
Oktan	740	1·0
Pentan	880	1·0
Äthyläther	990	1·0
Äthylacetat	1140	1·2
Benzol	1340	1·1
Methylformiat	1720	1·6
Propylalkohol	1800	1·7
Äthylalkohol	2160	1·8
Essigsäure	2310	1·6
Methylalkohol	3450	2·5

Ich bemerkte: „dass die sogenannten associierten Stoffe Verbindungen sind, welche unter einem grössern innern Drucke stehen, als die normalen Stoffe", und hob loc. cit. wie auch a. a. O. das Parallelgehen von Associationsfaktor und dissociierender Kraft hervor. Dass ich hierbei die Möglichkeit erwog, ob gerade in Anbetracht der engen Beziehungen von Binnendruck und Association die Association nicht vielleicht überhaupt als überflüssig auszuschalten sei, ändert daran nichts, dass mir die Priorität in der Erkenntnis des Zusammenhanges jener Grössen zukommt.

Es ist sicherlich sehr verdienstvoll, dass Herr Walden in seiner neuesten Arbeit eine grosse Reihe von Binnendrucken berechnet, aber es ist nicht gerecht, wenn er auf S. 391 an das vorliegende „spärliche" Material erinnernd, auf die Abweichungen meiner Binnendruckswerte von denen Winthers hinweist.

Darauf sei folgendes erwidert:

Abgesehen von den wenigen ältern und sicherlich nicht sehr genauen Werten von van der Waals und Stefan habe ich zuerst sowohl für die Elemente[1]), wie für eine grössere Anzahl organischer Verbindungen[2]) Binnendrucke (für 0°) berechnet; diese Werte stimmen unter Berücksichtigung des von Walden mehrfach erwähnten Proportionalitätsfaktors und der abweichenden Temperaturen recht gut mit den Neuberechnungen von Walden überein, und wenn Winthers[3]) Werte Abweichungen zeigen, so ist dies nicht wunderbar, denn es ist offenbar Herrn Walden entgangen, dass Winthers Methode zur Berechnung der Binnendrucke (loc. cit. S. 602) zu verwerfen ist, da von

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **34, 413** (1903).
[2]) Ann. d. Physik [4] **22, 540** (1907),
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60,** 603 (1907).

mir und später von van der Waals und Guye übereinstimmend festgestellt wurde, dass die Grösse b eine Druckfunktion ist, und es daher nicht angeht, für zwei weit auseinander liegende Drucke b als Konstante zu betrachten. Winther stellt ferner zwei stark voneinander abweichende Binnendrucksreihen: Traube I und Traube II nebeneinander, von denen nur die Reihe Traube II reale Bedeutung hat, denn ich habe wiederholt ausdrücklich bemerkt, dass die nach Kopps Methode berechneten Kovolumina sehr ungenau sind.

Ebenso hat Herr Walden sich erhebliche Verdienste erworben, wenn er das vorliegende Material in bezug auf die Grössen a und b vervollständigt, indessen die Abhängigkeit dieser Grössen von der Temperatur und der Grösse b vom Druck (Gasonen und Fluidonen) ist wohl von niemand erschöpfender gebracht, als von mir[1]). Die folgende Tabelle dürfte in dieser Beziehung auch nach Veröffentlichung von Waldens Arbeit nicht ohne Interesse sein, da insbesondere die Werte a_{273} noch nicht veröffentlicht wurden. Der Koeffizient T bezeichnet die absolute Siedetemperatur, k die kritische Temperatur.

	$a_{273} \cdot 10^6$	$a_T \cdot 10^6$	$a_k \cdot 10^6$	$\frac{a_k}{a_T}$	v_0	b_{273}	v_{273}	b_T	v_T	b_k	v_k	t°	t_k°
Isopentan	11·3	11·20	18·2	1·62	80·0	87·5	112·8	87·3	117·9	102·2	306·5	28·0	187
Hexan	13·9	15·4	24·6	1·60	96·1	101·1	127·1	104·1	139·8	122·1	366·3	69·0	235
Oktan	18·5	22·2	36·6	1·65	123·5	128·1	158·3	135·0	186·9	163·0	488·9	125·8	296
Äthyläther	10·0	10·6	17·4	1·65	72·6	78·1	100·6	79·3	106·4	93·6	280·7	34·8	194
Chlorkohlenstoff	10·1	12·0	19·2	1·60	72·7	75·7	94·0	78·1	103·7	92·0	276·0	76·2	283
Zinntetrachlorid	13·3	16·95	26·9	1·68	87·0	91·8	113·8	97·2	131·1	115·8	347·3	112·5	319
Benzol	10·3	11·1	18·4	1·65	66·4	70·3	86·5	72·1	96·2	85·4	256·3	80·25	288·5
Fluorbenzol	10·8	12·1	19·95	1·65	70·6	74·1	91·5	76·7	101·9	90·1	270·3	85·1	286·5
Chlorbenzol	13·3	15·5	25·5	1·65	79·0	82·8	105·2	86·3	114·3	102·1	306·4	132·0	360
Methylformiat	6·3	6·5	11·4	1·74	—	47·4	60·5	47·6	62·7	57·3	171·8	32·9	214
Äthylacetat	10·6	11·8	20·5	1·70	72·6	76·8	96·4	78·7	106·0	95·3	285·8	75·9	250
Methylalkohol	5·4	5·1	9·5	1·88	29·8	33·0	39·5	32·8	42·8	39·3	118·0	64·5	240
Essigsäure	6·95	8·3	17·6	1·90	43·8	46·4	56·1	48·0	63·8	56·8	170·4	119·2	322
Wasser	2·5	3·3	5·6	1·70	(16·4)	17·4	18·0	15·5	18·9	—	—	100·0	374

Auf S. 409 seiner Arbeit weist Herr Walden darauf hin, dass ich „versucht" hätte, zu beweisen, dass Löslichkeit, Lösungstension und Oberflächenspannung in innigstem Zusammenhange zueinander stehen.

Ich glaube, dass indessen die betreffenden Ausführungen[2]) meinerseits, welche übrigens ganz insbesondere auch die Beziehungen von Löslichkeit, Oberflächenspannung und Binnendruck behandeln, doch

[1]) Vgl. insbesondere die Tabellen Ann. d. Physik [4] 8, 300 (1902) und 22, 540 (1907).

[2]) Verh. d. Phys. Ges. 19, 893 (1908) und Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2187 (1909).

wohl nicht nur als ein Versuch zu betrachten sind. Um nicht weitläufig zu werden, verweise ich auf die betreffenden Ausführungen.

Was die Berechnung der Kovolumina betrifft, so war ich der erste, welcher darauf hingewiesen hat, dass es fehlerhaft ist und einer Negation von van der Waals' Zustandsgleichung gleichkommt, wenn man nach Kopp, Horstmann u. a. unter Vernachlässigung des Kovolumens das Molekularvolumen auch bei übereinstimmender Temperatur einfach gleich der Summe der Atomvolumina setzt, denn es ist bekanntlich v nicht $= b$, sondern es ist $v = b + (v - b)$. Trotzdem ist beispielsweise in Nernsts Lehrbuch der Theor. Chemie und in Ostwalds Lehrbüchern von meinen Ausführungen nicht die geringste Notiz genommen.

Es wurde ferner von mir festgestellt[1]), dass beim normalen Siedepunkte (vgl. Walden S. 419) das Kovolumen selbst bei associierten Stoffen nicht, wie Walden annimmt, $= \frac{1}{4}$, sondern $= \frac{1}{3.75}$ des Gesamtvolumens beträgt, ebenso dass in roher Annäherung die Molekularrefraktion[2]) $= \frac{1}{4} b$ ist, und endlich habe auch ich zuerst[3]), obgleich in bekannten Lehrbüchern noch heute das Gegenteil behauptet wird, gezeigt, dass das $\int \frac{a}{v^2} dv = \frac{a}{v}$ der Theorie entsprechend gleich, bzw. proportional der Verdampfungswärme ist. Bei einatomigen Stoffen (Hg, Ar) ist Gleichheit, bei mehratomigen Stoffen Proportionalität vorhanden, da hier der Übergang des Fluidons in das Gason ($b_{fl.}$ in $b_{gas.}$) in Rechnung zu ziehen ist.

Walden hat durch die Berechnung zahlreicher Binnendrucke für die normalen Siedetemperaturen ein Material von erheblichem Werte herbeigeschafft. In Erkenntnis der stets von mir hervorgehobenen Bedeutung dieser wichtigen Druckgrösse habe auch ich längst vor dem Erscheinen von Waldens Abhandlung mit Hilfe von van der Waals' Gleichung unter Benutzung des in Landolt-Börnstein-Meyerhoffers Tabellen enthaltenen Materials eine grössere Anzahl weiterer Binnendrucke, sowie a- und b-Werte berechnet, die sich auf 0° beziehen und somit in Ergänzung von meinem und Waldens Zahlenmaterial von Wert sind, um so mehr als sich sehr bemerkenswerte Beziehungen zwischen den Grössen a und b von van der Waals' Gleichung ergeben haben. Die folgende Tabelle enthält diese Werte nach der Grösse von a geordnet:

[1]) Vgl. u. a. meinen Grundriss d. physik. Chemie 1905, S. 156 und Ann. d. Physik [4] 22, 539 (1907).

[2]) Ann. d. Physik [4] 5, 552 (1901).

[3]) Ebenda [4] 8, 300 (1902) u. Grundr. d. physik. Chemie S. 116.

	a_{273}	b_{273}	$\frac{a}{b}$	v_{273}	$(v-b)_{273}$	$\frac{a}{v}$	$\frac{a}{v^2}$ Atm.	$\Sigma\sqrt{A}$	$\frac{\Sigma\sqrt{A}}{b}$
Oktan, C_8H_{18}	18·5 . 10⁶	128·1	14·4 . 10⁴	158·3	30·2	11·7 . 10⁴	740	45·8	35·7 . 10⁴
Jodbenzol, C_6H_5J	17·0	93·5	18·2	109·3	15·8	15·5	1420	37·1	39·7
Brombenzol, C_6H_5Br	15·0	87·1	17·2	102·9	15·8	14·6	1420	34·8	39·9
Titanchlorid, $TiCl_4$	14·1	89·4	15·9	107·85	18·5	13·0	1210	30·8	34·4
Hexan, C_6H_{14}	13·9	101·1	13·7	127·1	26·0	10·9	860	34·8	34·4
Zinnchlorid, $SnCl_4$	13·3	91·8	14·5	113·8	22·0	11·6	1020	34·7	37·8
Chlorbenzol, C_6H_5Cl	13·3	82·8	16·0	105·2	20·4	13·3	1340	31·7	38·3
Toluol, C_7H_8	13·0	85·8	15·2	104·8	19·0	12·4	1180	32·3	37·7
Hexamethylen, C_6H_{12}	12·2	84·8	14·9	105·2	20·4	11·6	1100	32·8	38·7
Siliciumchlorid, $SiCl_4$	12·1	88·5	13·7	111·7	23·1	10·8	970	29·15	32·9
i-Pentan, C_5H_{12}	11·3	87·5	14·2	112·8	25·3	10·0	890	29·3	33 5
Äthylenbromid, $C_2H_4Br_2$	11·3	70·6	16·0	84·9	14·3	13·3	1570	28·8	40·8
Phosphoroxychlorid, $POCl_3$	11·1	73·4	15·1	89·6	16·2	12·4	1380	27·4	37·3
Fluorbenzol, C_6H_5F	10·8	74·1	14·6	91·5	17·4	11·8	1290	30 2	40·7
Arsenchlorür, $AsCl_3$	10·7	68·1	15·7	82·2	14·1	13·1	1590	26·5	38·9
Äthylacetat, $C_4H_8O_2$	10·6	76·8	13·8	96·4	19·6	11·0	1140	29·9	38·9
Benzol, C_6H_6	10·3	70·3	14·6	86·5	16·2	11·9	1380	26 8	38·1
Chlorkohlenstoff, CCl_4	10·1	75·7	13·3	94·0	18·3	11·5	1305	27·3	36·1
Äthyläther, $C_4H_{10}O$	10·0	78·1	12·8	100·6	22·5	10·0	990	27·9	35·6
Phosphorchlorür, PCl_3	10·0	69·0	14·5	85·15	16 2	11·8	1385	23·4	33·9
Propylalkohol, C_3H_8O	9·7	60·8	15·9	73·3	12·5	13·2	1800	22·4	36·8
Chloroform, $CHCl_3$	9·1	64·6	14·1	80·5	15·9	11·3	1410	22·3	34·5
Äthylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	9·1	63·3	14·4	78·5	15·2	11·5	1590	26·5	41·8
Methylacetat, $C_3H_6O_2$	8·6	61·3	14·0	77·4	16·1	10·5	1280	24·4	39·8
Äthylformiat, $C_3H_6O_2$	8·2	61·9	13·9	78·4	16·5	10·4	1330	24·4	39·4
Aceton, C_3H_6O	7·3	56·3	13·0	72·4	16·1	10·1	1390	20·4	36·2
Äthylalkohol, C_2H_6O	7·0	46·7	15·0	57·1	10·4	12·3	2160	16·9	36·2
Essigsäure, $C_2H_4O_2$	6·95	46·4	15·0	56·1	9·7	12·4	2210	18·9	40·7
Äthylchlorid, C_2H_5Cl	6·8	53·6	12·7	69·9	16·0	9·8	1400	17·9	33·4
Schwefelkohlenstoff. CS_2	6·8	47·5	14·3	58·8	11·3	11·6	1980	14·8	31·2
Methylformiat, $C_2H_4O_2$	6·3	47·4	13·3	60·5	13·1	10·4	1720	18·9	39·9
Brom, Br_2	5·85	41·1	14·2	50·2	9·1	12·1	4800	17·9	43·5
Methylalkohol, CH_4O	5·4	33·0	16·4	39·5	6·5	13·6	3440	11·5	34·8
Ameisensäure, CH_2O_2	4·75	31·0	15·0	37·7	6·7	12·6	3340	13·5	43·5
Wasser, H_2O	2·5	17·4	14·4	18·0	0·6	13·9	(37300)	6·0	34·5

Wenn man den Gang der Grössen a, b und v miteinander vergleicht, so sieht man, dass dieser Gang nicht nur annähernd der gleiche ist, sondern dass die Verdampfungswärme $\frac{a}{v}$ bei 0° und mehr noch die Quotienten $\frac{a}{b}$ in erster Annäherung konstant sind. Konstitutive Einflüsse sind ja unter allen Umständen vorhanden, insbesondere ein geringer Einfluss des Siedepunktes macht sich bemerkbar, aber wenn auch der Satz, dass die Kohäsionsgrösse a dem Volumen des Moleküls proportional ist, und der Wertigkeitssumme[1]) nur rohe Gültigkeit hat, so ist doch diese enge Beziehung der Grössen a und b der Zustandgleichung höchst interessant. Nicht minder bemerkenswert ist die letzte Spalte der Tabelle, welche besagt, dass die Summe der Quadratwurzeln der Atomgewichte der Summe der Atomvolumina proportional sind. A. a. O.[2]) habe ich darauf hingewiesen, dass jene $\Sigma\sqrt{A}$ die Schwingungsperiode der Atome darstellt.

---

[1]) Traube, Ann. d. Physik [4] **22**, 519 (1907).
[2]) Vgl. Physik. Zeitschr. **10**, 667 (1909).

Der Temperaturkoeffizient chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten.

IV. Die Geschwindigkeitsisochore von Gasreaktionen, ihr Zusammenhang mit der von Reaktionen freier Atome und ihre Anwendung auf Messungen.

Von

Max Trautz.

(Eingegangen am 16. 7. 09.)

1. Ableitung der allgemeinen Isochorengleichung unter Wegfall bisheriger Voraussetzungen.

In der vorletzten Abhandlung[1]) wurde aus dem kinetischen Massenwirkungsgesetz und der Thermodynamik eine Gleichung abgeleitet für die Geschwindigkeit von Gasreaktionen. Es soll jetzt eine noch allgemeinere Gleichung aufgestellt werden, die unabhängig ist von der Gültigkeit der Gasgesetze für gesättigte Dämpfe beteiligter Stoffe, und die schon an der Erfahrung geprüft werden konnte.

Gegeben sei wieder eine Gasreaktion vom Typus:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots + Q \tag{1}$$

mit der Geschwindigkeit:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 (A_1)^{\nu_1} (A_2)^{\nu_2} \cdots - k_2 (A_1')^{\nu_1'} (A_2')^{\nu_2'} \cdots, \tag{2}$$

worin die Buchstaben dieselbe Bedeutung haben, wie in der zitierten Abhandlung. Wir gehen wieder aus von der Definition:

$$K = \frac{k_2}{k_1} \tag{3}$$

und der van 't Hoffschen Isochorengleichung:

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{d \ln k_2}{dt} - \frac{d \ln k_1}{dt} = + \frac{Q}{RT^2}, \tag{4}$$

dann wird Q in eine Summe von Stoffunktionen zerlegt, aber auf einem andern Weg als früher.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 496—511 (1909).

Zuerst werden die Ausgangsstoffe bei konstantem Volumen auf $T = 0$ abgekühlt[1]), wobei wir die Wärmemenge:

$$+\Sigma\nu_1\int_0^T c_v dT \qquad (5)$$

gewinnen, worin c_v die Molarwärme bei konstantem Volumen. Dann werden die Stoffe kondensiert, wobei wir gewinnen:

$$+\Sigma\nu_1\lambda_0, \qquad (6)$$

wo λ_0 die Verdampfungswärme bei $T = 0$. Dann lassen wir die Reaktion zwischen den kondensierten Stoffen sich abspielen und gewinnen:

$$Q_0' = -\Sigma q_0'. \qquad (7)$$

Hier ist q_0' die Bildungswärme der Stoffe aus den Atomen. Dann vergasen wir die Produkte, wozu wir aufwenden:

$$-\Sigma\nu_2\lambda_0. \qquad (8)$$

Nun wird bei konstantem Volumen auf die ursprüngliche Temperatur erwärmt. Dazu wenden wir auf:

$$-\Sigma\nu_2\int_0^T c_v dT. \qquad (9)$$

Die Grösse $\Sigma\nu(\lambda_0 - q_0')$ ist die Summe der Zerfallswärmen aller gasförmigen Stoffe in ihre gasförmigen Elemente. Wir schreiben für diese Zerfallswärmen in die Zwischenstufe (hier Atome) fortan:

$$\Sigma\nu(\lambda_0 - q_0') = -\Sigma\nu q_0 = Q_0. \qquad (10)$$

Den bisherigen Ableitungen lag die Voraussetzung zugrunde, dass es bei jeder Reaktion erforderlich sei, dass die beteiligten Stoffe bei der Reaktion in Atome zerfallen. Das ist eine Annahme, die in manchen Fällen, namentlich bei Reaktionen nur zwei- oder dreiatomiger Moleküle, und vor allem bei hohen Temperaturen zutreffen kann, aber nicht allgemein berechtigt ist; fusst doch die ganze Strukturchemie auf der Annahme, dass jeweils gewisse Atomgruppen unversehrt bleiben.

Vielmehr werden sehr oft die Ausgangsstoffe nur in einfachere Moleküle, ja manchmal sogar gar nicht zerfallen, sondern sich einfach addieren. Diese Vorstellung erhält durch verschiedene Zerlegung von Q_0 in Teilwärmetönungen quantitative Fassung. Die Art der Zerlegung bedeutet innerhalb derselben kinetischen Differentialgleichung verschiedene Reaktionswege, und damit, wie sich aus unserer Theorie

[1]) Dies ist sehr wesentlich, damit wir nur noch Bindungsenergien und nicht mehr auch Molekularbewegungen zu berücksichtigen brauchen.

ergibt, und wir gleich genauer sehen werden, verschiedene Geschwindigkeitskonstanten.

Wir betrachten als ein Beispiel den Stickoxydzerfall. Entweder zerfallen $2NO$ in Atome, woraus sich dann $N_2 + O_2$ bildet. Dann ist:

$$Q_0 = -2q_{0(N+O \to NO)} + (q_{0(2N \to N_2)} + q_{0(2O \to O_2)}).$$

Oder es reagiert nach:

$$2NO \to N_2O + O \to N_2 + O_2.$$

Dann ist:

$$Q_0 = -q_{0(N_2O + O \to 2NO)} + q_{0(N_2O + O \to N_2 + O_2)},$$

worin jeweils die Indizes die Reaktion andeuten, wofür die Teilwärmetönung zu nehmen ist. Man kann sich noch einige andere einfache Zwischenreaktionen vorstellen, aber hier nur etwa acht. Denn nur Zerlegung der Wärmetönung in zwei Glieder ermöglicht ohne neue Annahmen die Zerlegung der Isochorengleichung in zwei reziproke Reaktionen. Hier ist nun ein zweiter Punkt von höchster Wichtigkeit.

Äusserst selten verläuft eine Reaktion, die kinetisch messbar ist, auch nur bei einer und derselben Temperatur ohne Neben- und Folgereaktionen im homogenen Raum. Noch seltener verläuft eine Gasreaktion, die der oben angeführten Bedingung entspricht, auch ohne Wandreaktionen bei einer und derselben Temperatur.

Um wieviel seltener wird eine Gasreaktion beide Bedingungen erfüllen über ein auch nur einigermassen erhebliches Temperaturbereich!

Vielmehr wird der „Reaktionsweg", selbst wenn es bei einer Temperatur praktisch nur einer war, bei Änderung der Temperatur nach einer Exponentialfunktion andern Reaktionswegen weichen, die alle miteinander sich in den Aufbrauch der Ausgangsstoffe teilen.

Dies entspricht einer Gleichung:

$$\frac{dc}{dt} = \left(\frac{k_\alpha . \alpha + k_\beta . \beta + \cdot\cdot}{\alpha + \beta + \cdot}\right)(a_1)^{\nu_1}(a_2)^{\nu_2} \ldots$$

worin die α, β.. die Anteile der Reaktionswege sind, mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k, die durch verschiedene q_0 bestimmt und daher jede eine andere Exponentialfunktion der Temperatur ist[1]).

Und zwar wird der Zerfall der Ausgangsstoffe zu Zwischenstoffen

---

[1]) Mit diesen Gedanken werden sich die folgenden Abhandlungen befassen, zu denen noch verwickeltere Berechnungen ausgeführt werden, die auch die Berechnung einiger anderer Messungen, sowie die weitere Untersuchung der Integrationskonstante $\varkappa$ enthalten.

dann mit steigender Temperatur immer endothermischere Wege gehen, so dass die Geschwindigkeit gegen sonst verkleinert wird, der Temperaturkoeffizient aber nicht so sehr als sonst abnimmt und demgemäss q_0, aus solchen Versuchen berechnet, stets mit der Temperatur steigt, entsprechend dem van 't Hoff-Le Chatelierschen Prinzip.

Die Verteilung auf die α, β.., d.h. auf die verschiedenen „Reaktionswege“ kann wohl nur durch das Maxwellsche Verteilungsgesetz als Funktion der lebendigen Kraft jedes jeweils reagierenden Moleküls ermittelt werden unter Beiziehung strukturchemischer Vorstellungen.

Wir wollen jetzt die Bedeutung der wahren q_0 für beliebige Zwischenstufen näher betrachten.

Jede Geschwindigkeitsgleichung lässt sich formal erweitern, indem man die Geschwindigkeit der „Einzel“reaktion des Zwischenstoffes addiert und subtrahiert. Z. B.:

$$\frac{dc}{dt} = \overbrace{k_1 \Pi C_1 - k_a \Pi C_a}^{1a} + \overbrace{k_a \Pi C_a - k_2 \Pi C_2}^{2a}. \tag{11}$$

Darin sind die Produkte der reagierenden Stoffkonzentrationen mit $\Pi(C)$ abgekürzt. Geht der ganze Umsatz auf dem Weg über k_a vor sich, so ist die Grösse Q_0 eindeutig und definiert zerlegbar in:

$$-q_{1a} + q_{2a},$$

und dies sind die Wärmetönungen, die den Gleichgewichten:

$$\frac{k_a}{k_1} \text{ und } \frac{k_2}{k_a}$$

entsprechen. Es ist dann z. B. für k_1, wenn $q_{1a} = q_0$ gesetzt wird:

$$\ln k_1 - \ln k_a = -\frac{q_0}{RT} - \frac{\Sigma \mu c_v}{R} \ln T - \Sigma \mu i. \tag{12}$$

Das ist eine Gleichgewichtsgleichung ohne alle hypothetischen oder neuen Bestandteile. Addieren wir jetzt auf beiden Seiten $\ln k_a$ und scheiden die ganze rechte Seite, soweit möglich, in Stoffunktionen von k_1 einerseits, von k_a anderseits, so ist:

$$\ln k_1 = -\frac{q_0}{RT} + \frac{q_{0a}}{RT} - \frac{\Sigma \mu_1 c_v}{R} \ln T + \frac{\Sigma \mu_a c_v}{R} \ln T - \frac{\Sigma \mu_a c_v}{R} \ln T$$
$$- \Sigma \mu_1 i + \Sigma \mu_a i - \Sigma \mu_a i + \ln \varkappa,$$

wo $\ln \varkappa$ unsere kinetische Integrationskonstante. Man erkennt, dass ausser $\frac{q_{0a}}{RT}$ alle Bestandteile von $\ln k_a$ sich wegheben. q_{0a} aber ist die Grösse, die rein formal als Exponent in der Geschwindigkeitsgleichung stehen muss und nur die Bedingung zu erfüllen hat, dass die Differenz

zwischen ihr und der entsprechenden Grösse für $\ln k_1$, also q_{01} eben gleich q_0 ist. Bei dem sehr engen Zusammenhang zwischen der Grösse von q_0 und dem, was man als Stabilität eines Stoffes, also als Mass der Haftenergie der Atome aneinander bezeichnet, ist es sehr einleuchtend, und was mehr bedeutet, der einzige Weg, weiterzukommen, dass man q_0, wenn der Zerfall über Atome geht, für freie Atome sehr klein oder Null setzt. Das hat aber nur Einfluss auf die Deutung von q_0, nicht auf die Form unserer Gleichungen, diese sind, sobald q_0 bekannt ist, berechenbar, und damit ist im Prinzip von hier aus die ganze Kinetik gangbar, falls Thermodynamik und Massenwirkungsgesetz allein bestimmend sind. Das aber dürfte sehr weitgehend zutreffen.

Ein ähnlicher Grenzfall, wie bei den Atomen, ist die einfache Addition von Molekülen, wo also gar kein Zerfall vorherzugehen braucht. Die sich addierenden Stoffe, wozu alle „ungesättigten" gehören, sättigen also nur freie Bindungen, und es ist zum Freimachen dieser Bindungen keine oder nur wenig Energie erforderlich. Wogegen die entstandenen Produkte im allgemeinen erst bei hoher Temperatur und langsam wieder zerfallen. Diese Verhältnisse werden qualitativ völlig dargestellt, soweit sie bisher bekannt sind, durch unsere Formeln, wenn man die Wärmetönung des Vorganges bei $T = 0$ einseitig und vollständig oder fast vollständig[1]) in den Exponenten der Geschwindigkeitskonstante der Gegenreaktion, also der Additionsprodukte einführt[2]). Dann zeigen die Formeln, dass bei tiefen Temperaturen die Addition rasch, bei höhern immer langsamer geht, dass die Gegenreaktion das umgekehrte Verhalten aufweist, bisher schon bekannte Tatsachen. Doch sei schon hier betont, dass auch ein um den Betrag p_0 vergrössertes q_0 in der Gegenreaktionsformel, anderseits p_0 in der Reaktionsformel dasselbe Bild gibt und dann kinetisch der Anschauung entspricht, dass auch „freie" Bindungen für gewöhnlich nicht ganz frei sind. Doch sind das einstweilen hypothetische Betrachtungen, denen kein besonderes Gewicht beigelegt werden mag.

Die Zerlegung der Wärmetönung hat also nach Massgabe der chemisch anzunehmenden Zwischenreaktionen zu erfolgen, also entweder gar nicht oder nur bis zu den Molekülen

[1]) Der kleine Überschuss p_0, den wir dann auch bei freien Atomen als q_0 in die Gleichungen einführen können, entspricht zum Teil dem Glied, das prinzipiell allen Atomen und Molekülen zuzuschreiben ist, und ihre gegenseitige Anziehung berücksichtigt, wie das die kinetische Gastheorie näher ableitet.

[2]) M. Bodenstein, Z. f. Elektroch. 1909. Diskussion auf der Aachener Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft.

der Zwischenstoffe oder bis zu Atomen und öfters zu beiden, wobei dann in der kinetischen Differentialgleichung eine Summme von Ausdrücken gleicher Form, aber mit verschiedenen Konstanten k, die verschiedene Temperaturfunktionen sind, jeweils multipliziert mit den Anteilfaktoren α, β.. und dividiert durch deren Summe, sich ergibt.

Haben wir nach Festlegung der Bedeutung von q_0, das also den Reaktionsweg im engsten Sinn charakterisiert, die Isochorengleichung zerlegt, so resultiert:

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{\Sigma \mu}{RT^2} \int_0^T c_v \, dT + \frac{\Sigma \mu q_0}{RT^2}. \tag{13}$$

Es soll untersucht werden, ob diese Zerlegung in Anteile reziproker Reaktionen notwendig eindeutig und ob (13) hinreichend ist.

Rein formal ist (13) aus Thermodynamik und Massenwirkungsgesetz überhaupt nicht ableitbar. Molekulartheoretisch aber ist zu sagen, dass im Anfang einer Reaktion nur ganz wenig Moleküle der entstehenden Stoffe und auch diese nicht überall zugleich im System vorhanden sind. Also darf k_1, wenn anders das Massenwirkungsgesetz schon für den Beginn von Reaktionen gelten soll, nur abhängen von den verschwindenden Stoffen und nicht von denen der Gegenreaktion. Also kann man die van 't Hoffsche Gleichung nur dann eindeutig zerlegen, wenn die rechte Seite nur Glieder enthält, die entweder von den entstehenden oder von den verschwindenden Stoffen abhängen, nicht aber von beiden zugleich oder von keinem von beiden. Glieder der erstern Art werden wegen der gaskinetischen Unabhängigkeit der Bestandteile (vgl. Daltons Gesetz der Partialdrucke) voneinander nicht auftreten. Glieder der zweiten Art würden bedeuten, dass $\ln k$ von Faktoren abhängt, die gar nicht auf die beteiligten Stoffe einwirken, was offenbar unsinnig ist. Die Zuordnung der Glieder der rechten Seite zu k_1 und k_2 ist also eindeutig möglich, sobald der Reaktionsweg bestimmt ist.

Es bleibt noch die Frage, ob die so zerlegte Gleichung (13) zureichend ist. Diese Frage deckt sich mit der von Trautz und Volkmann[1]) aufgeworfenen, ob sich die Massenwirkungsgleichung schreiben lasse:

$$\begin{aligned} \frac{dc}{dt} &= k'_1 (A_1)^{\nu_1} . (A_2)^{\nu_2} \cdots - k'_2 (A'_1)^{\nu'_1} (A'_2)^{\nu'_2} \cdots \\ &= (k_1 (A_1)^{\nu_1} (A_2)^{\nu_2} \cdots - k_2 (A'_1)^{\nu'_1} (A'_2)^{\nu'_2} \ldots) . F, \end{aligned} \tag{14}$$

ob sich also rechts ein gemeinsamer Faktor F heraussetzen lasse, der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 56 (1908); vgl. auch M. Trautz, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 102, Anm. 1 (1909).

auf das Gleichgewicht keinen merklichen Einfluss ausübt, also physikalische Kräfte vorstellt, die nach Art einer Reibung oder dergleichen noch von der Temperatur, vielleicht sogar in geringem Mass noch von den Konzentrationen abhängen könne[1]).

Wir wollen prüfen, ob er bei Gasreaktionen in Betracht kommen kann, und welche Eigenschaften ihm zuzuschreiben sind, indem wir ihm Rechnung tragen durch Einführung eines Gliedes $+\Sigma\mu f(T)$[2]) in die rechte Seite von Gleichung (13). Weshalb es eine Summe von Stoffunktionen sein muss, wurde schon erörtert. Es müsste drei weitere Bedingungen erfüllen, ausser der folgenden:

$$\Sigma\mu f(T) = \nu_1 f_1(T) + \nu_2 f_2(T) + \cdots \tag{15}$$

Die Thermodynamik fordert, dass es sich für das Gleichgewicht bis auf einen konstanten Proportionalitätsfaktor heraushebt:

$$\Sigma\nu f(T) = G . \Sigma\nu' f(T). \tag{16}$$

Die Proportionalitätskonstante G muss wegen des Nernstschen Wärmesatzes gleich eins sein. Sonst ist die Integrationskonstante für das Gleichgewicht nicht entsprechend diesem Satz:

$$J = \Sigma\nu i, \tag{17}$$

d. h. es muss sein: $G = 1,$

anders geschrieben:

$$\left.\begin{array}{l} G = 1, \\ \nu_1 f_1(T) + \nu_2 f_2(T) + \cdots = \nu'_1 f'_1(T) + \nu'_2 f'_2(T) + \cdots \end{array}\right\}. \tag{18}$$

Reziproke Reaktionen haben die Atomzahl gemeinsam und die Summe der mit den entsprechenden Molarkoeffizienten multiplizierten Molargewichte. Also ist, wenn $m_1 m_2 \ldots$, m'_1, $m'_2 \ldots$ die entsprechenden Molargewichte, stets:

$$\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2 + \cdots = \nu'_1 m'_1 + \nu'_2 m'_2 + \cdots \tag{19}$$

Nimmt man $f(T)$ als individuelle Stoffunktion an, also:

$$f_1(T) \neq f_2(T) \neq f'_1(T), \quad \text{usw.}, \tag{20}$$

dann muss man wohl eine sehr komplizierte und spezielle und entsprechende hypothetische Formulierung für $f(T)$ annehmen, also ein sehr verwickeltes Gesetz dafür, wenn man sich nicht des Ausdruckes:

$$f_a(T) = m_a . \psi(T) \tag{21}$$

bedienen will, in welchem $\psi(T)$ eine für alle Stoffe identische dimensionslose Funktion der Temperatur und irgendwelchen Konstanten ist. Da

---

[1]) Die Geschwindigkeitskonstante z. B., wie sie in (27) ausgedrückt ist, hängt für konzentrierte Gemische von den Konzentrationen ab, da dann die Molarwärmen sich nicht mehr streng addieren.

[2]) $= -\dfrac{d \ln F}{d T}$.

die m_a reine Zahlen sind, so ist es recht schwierig, ohne ganz eingehende und ad hoc gemachte kinetische Hypothesen auf eine physikalische Bedeutung der Grösse zu kommen. Und ich habe mich gescheut, aus rein formalen Gründen eine physikalisch ungedeutete Grösse in andern, als in Interpolationsformeln zu verwenden. Viel näher läge es ja, die translatorische Bewegung der Moleküle zu berücksichtigen, indem man aus der kinetischen Energie des Moleküls, die der Temperatur proportional ist, die Geschwindigkeit proportional $\sqrt{\frac{T}{m}}$ entnimmt[1]), das ist jedoch wohl kaum am Platz in unsern Formeln. Es ist bei uns aber auch gar nicht möglich, ohne dass man gegen den Nernstschen Wärmesatz verstösst, wie ein Blick auf (18) und (19) lehrt.

Sollte die Notwendigkeit von $f(T)$ später noch nachgewiesen werden können, und die Aussichten dazu sind einstweilen gering, so wird das eine additive Erweiterung, aber sonst keine Änderung an unsern Gleichungen bedingen; denn diese stellen notwendige Formulierungen dar.

Da also für $f(T)$ eine physikalische Bedeutung bloss auf Grund unserer Formeln nicht zu erkennen war, jedes physikalisch gedeutete $f(T)$ aber gegen den Nernstschen Wärmesatz verstiess, da seine Einführung eine neue Hypothese bedeutet hätte, und endlich die Tatsachen bis jetzt ohne es dargestellt werden können, so habe ich es aus unsern Formeln fortgelassen.

Die Integration von (13) gibt die Gleichung der Geschwindigkeitsisochoren:

$$k = \varkappa' . e^{-\frac{\Sigma \mu q_0}{RT} - \frac{\Sigma \mu}{R} \int \left(\frac{dT}{T^2} \int_0^T c_v \, dT \right)}. \tag{22}$$

Das äussere Integral im Exponenten ist ein allgemeines, und seine Konstante steckt in $\varkappa'$, das innere Integral ist ein bestimmtes mit der festen untern Grenze 0 und der variablen obern Grenze, die stets gleich dem T im äussern Integral. Stellt man c_v in Form einer nach ganzen Potenzen von T steigenden Reihe dar, so wird meist nur das absolute, selten das lineare und fast nie das quadratische Glied bekannt sein. Man hat also in praxi stets eine Formel in der nur c_0 und c_1 berücksichtigt sind. Das Doppelintegral ist dann gleich:

$$c_0 \ln T + \frac{c_1}{2} T \cdot \tag{23}$$

[1]) F. Krüger, Göttinger Nachr., 19. Dez. 1908. — In unsern Rechnungen beeinflusst die kinetische Energie des Moleküls die „Wahl des Wegs", den die Reaktion nimmt, insofern auch die Geschwindigkeit der Reaktion. Im übrigen legen wir konservative Kräfte zugrunde.

Die Integrationskonstante $\varkappa'$ hat die Dimension:

$$[\varkappa'] = \left[\frac{c}{t} \cdot \frac{1}{c^{\Sigma \mu}}\right], \tag{24}$$

denn die Exponentialfunktion ist dimensionslos. Da Formel (22) auch in dem Gebiet gilt, für das unsere frühern Formeln abgeleitet waren, in denen die Dampfdrucke im Nenner standen, so ergibt sich sofort, dass in $\varkappa'$ noch das Produkt der Dampfdruckintegrationskonstanten steckt.

$$\varkappa' = \varkappa . e^{-\Sigma \mu i}. \tag{25}$$

Es sei darauf hingewiesen, dass so aus unsern frühern Gleichungen, in welche das Nernstsche Theorem nicht einging, zu schliessen ist, dass die Integrationskonstante des Gleichgewichtes stets die Dampfdruckintegrationskonstanten in der von Nernst angegebenen Funktion enthalten müssen. Das Theorem besagt nun, dass sonst nichts darin enthalten ist. Also muss die Konstante $\varkappa$ in (25) für reziproke Reaktionen identisch sein, und zwar auch bei veränderlichem Reaktionsweg.

$\varkappa$ ist physikalisch die von Konzentrations- und Temperatureinflüssen befreite chemische Reaktionsgeschwindigkeit, stets von der Dimension:

$$[\varkappa] = \left[\frac{c}{t}\right], \tag{26}$$

also wohl die Funktion, die Bodenstein[1]) im Auge hatte, als er die Dimensionsverschiedenheit der Geschwindigkeitskonstanten als eine Unvollkommenheit der Kinetik kennzeichnete. Wir werden sie am besten im absoluten Mass ausdrücken in g-Mol./ccm sec. Da sie für reziproke Reaktionen stets identisch sein muss, so kann sie nicht für Reaktionen verschiedener Ordnung stets verschiedene Grösse haben; denn es gibt reziproke Reaktionen verschiedener Ordnung. Das legt den Schluss nahe, dass $\varkappa$ für alle Reaktionen sehr nahe gleiche Grösse hat. Für die praktische Vorausberechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten ist dies von grundlegender Bedeutung. Denn dann können wir einen Mittelwert aus einigen wenigen empirischen $\varkappa$ zu ihrer Ermittlung benutzen. Dass $\varkappa$ genau identisch ist für alle Reaktionen, scheint nur wenig wahrscheinlich, da Masse und Struktur der Moleküle sicher einen Einfluss ausüben. $\varkappa$ kann sehr wohl Funktion der Atomzahl sein ebensowohl, wie Funktion der Summe der mit den entsprechenden Molarkoeffizienten nach Art von (19) multiplizierten Molargewichte. Denn dies ist reziproken Reaktionen gemeinsam.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 49, 61 (1904).

Wie aber die Abhängigkeit von $\varkappa$ von den beteiligten Stoffen ist — von der Art, wie sie reagieren, hängt es nicht ab —, das zu ermitteln, ist Aufgabe der kinetischen Gastheorie und wohl sicher nur auf diesem Weg mit eingehendster Berücksichtigung der Strukturchemie zu erkennen. Einstweilen sind wir auf empirische Bestimmung von $\varkappa$ angewiesen und kennen bereits (siehe weiter unten) einige Näherungswerte dafür.

Bevor das Zahlenmaterial, auf das unsere Ableitungen angewandt werden, mitgeteilt wird, wollen wir die erhaltenen Gleichungen zusammenstellen.

$$k = \varkappa . e^{-\frac{\Sigma \mu q_0}{R T} - \frac{\Sigma \mu c_0}{R} \ln T - \frac{\Sigma \mu c_1 T}{2 R} - \Sigma \mu i}, \tag{27}$$

$$\varkappa = k . e^{\frac{\Sigma \mu q_0}{R T} + \frac{\Sigma \mu c_0}{R} \ln T + \frac{\Sigma \mu c_1 T}{2 R} + \Sigma \mu i}, \tag{28}$$

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_0}} = \Gamma_{1,0} = e^{\frac{\Sigma \mu q_0}{R} \frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0} - \frac{\Sigma \mu c_0}{R} \ln \frac{T_1}{T_0} - \frac{\Sigma \mu c_1}{2 R} (T_1 - T_0)}, \tag{29}$$

$$\Sigma \mu q_0 = \frac{T_1 T_0}{T_1 - T_0} \left(R \ln \Gamma_{1,0} + \Sigma \mu \left(c_0 \ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{c_1}{2} (T_1 - T_0) \right) \right). \tag{30}$$

Die Formel für das Gleichgewicht enthielte nichts Neues. In der für den Temperaturkoeffizienten ist q_0 konstant, selbst wenn mehrere Reaktionswege gleichzeitig begangen werden, wenn nur ihr relatives Verhältnis konstant ist. Das wird freilich nur in nicht zu weiten Bereichen der Fall sein können. In solchem Fall ist dann einstweilen Geschmackssache, ob man die bisher längst bekannten Zwischenreaktionen als Ursache des Ganges in q_0 ansieht oder die neue ungedeutete Funktion $f(T)$ annimmt. Das wird sich aber mit der Zeit ändern, wenn auf dem Gebiete mehr Tatsachen bekannt sind.

2. Berechnung vorliegender Messungen.

Die Formeln wurden angewendet auf: Bildung und Zerfall von Jodwasserstoff[1]), Zerfall von Stickoxyd[2]), von Phosphorwasserstoff[3]).

a. Zerfall von Jodwasserstoff.

Er verläuft nach zweiter Ordnung und führt zu Wasserstoff- und Jodmolekülen. Da chemische Gründe für eine Zwischenreaktion über

---

[1]) M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 295 (1899).

[2]) W. Nernst, Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 213 (1906); K. Jellinek, Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 229 (1906).

[3]) Kooy, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 155 (1893).

H_2J oder HJ_2 und dergleichen nicht vorliegen, ist Zerfall in Atome als Reaktionsweg anzunehmen.

$$2HJ \rightarrow 2H + 2J \rightarrow H_2 + J_2.$$

Dann ist die Bildungswärme von $1\,HJ$ aus Atomen:

$$q_0 = \frac{2{\cdot}3026}{2} \frac{T_1 T_0}{T_1 - T_0} \left(R \log \Gamma_{1,0} + 2c_0 \log \frac{T_1}{T_0}\right). \tag{31}$$

Die Molarwärme von HJ ist nur für gewöhnliche Temperatur bekannt und beträgt da 5·04[1]). $\Gamma_{1,0}$ ist der Temperaturkoeffizient zwischen den Temperaturen T_1 und T_0. R messen wir in kal.

Aus den so berechneten q_0 wurde der Mittelwert gebildet und durch Einsetzen in die Gleichung (28), in die noch die experimentell bestimmten k und die Molarwärmen eingingen, $\varkappa$ berechnet nach:

$$\log \varkappa = \log k + \frac{2c_v}{R} \log T + 0{\cdot}8686\,i + \frac{0{\cdot}8686\,q_0}{RT}. \tag{32}$$

Die Dampfdruckintegrationskonstante ist nach Nernst[2]):

$$i = (C - \log R) \,.\, 2{\cdot}3026. \tag{33}$$

Ihre Grösse bestimmt unser Konzentrationsmass und umgekehrt. C hat Nernst für eine Anzahl Stoffe und für eine Atmosphäre als Druckeinheit bestimmt. Da Bodenstein 1 Mol. in 22·4 l als Konzentrationseinheit gewählt hat, so folgt für das R, das wir in (33) einsetzen müssen:

$$R = \frac{p}{CT} = \frac{1}{273}. \tag{34}$$

C ist für HJ noch unbekannt, eine Bestimmung aus Dampfdruckdaten und Verdampfungswärme ist mangels dieser Zahlen zurzeit noch unmöglich. Daher machen wir von der Tatsache Gebrauch, dass C fast stets nahe an 3 liegt, wie Nernst fand; weil es freilich auch 2·5 oder 4 betragen kann, so wird jeder $\log \varkappa$ um etwa zwei Einheiten unsicher. Der Mittelwert der gut konstanten $\varkappa$ wurde in die nach $\log k$ aufgelöste Gleichung (32) eingesetzt. Daraus ergaben sich die Werte von „k berechnet“ in sehr guter Übereinstimmung mit den gefundenen. Das ist nicht merkwürdig, wenn man bedenkt, dass unsere Formel rein mathematisch nichts weiter ist, als die früher von Arrhenius benutzte Interpolationsformel mit zwei willkürlichen Konstanten:

$$k = e^{A - \frac{B}{T}}. \tag{35}$$

Allerdings mit dem Unterschied, dass die Bestimmung der Konstanten A und B mit Hilfe einer vorgegebenen Grösse c_v erfolgt, und

[1]) A. Winkelmann, Handb. d. Phys. Bd. III S. 232 2. Aufl. 1906.

[2]) Applications of thermodynamics to chemistry. New-York. Scribner Sons S. 53 ff. 1907. Silliman lecture.

dass den Konstanten jetzt eine bestimmte und anschauliche, physikalische und chemische Bedeutung zuzuschreiben ist.

Die Formel zur Berechnung von k lautet in Zahlen:

$$\log k = 27{\cdot}98949 - 5{\cdot}07236 \log T - \frac{11220}{T},$$

und es ist interessant, damit die von Bodenstein benutzte mit vier willkürlichen Konstanten zu vergleichen:

$$\log k = 45{\cdot}2470 - 6{\cdot}28338 \log T_{\text{Cels.}} - \frac{9520.84}{T_{\text{Cels.}}} + 0{\cdot}010013\, T_{\text{Cels.}},$$

die sich den gefundenen Zahlen kaum viel enger anschliesst als unsere. In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Berechnungen vereinigt.

Tabelle 1.

T_1 — T_0	q_0	T_1 — T_0	q_0	T_1 — T_0	q_0	T_1 — T_0	q_0	T_1 — T_0	q_0
781—716	26928	716—700	27556	700—666	26092	683—575	24983	647—556	24617
„ —700	27408	„ —683	26899	„ —647	25478	„ —556	24739	629—575	24405
„ —683	27194	„ —666	26419	„ —629	25841	666—647	24462	„ —556	24178
„ —666	27138	„ —647	25924	„ —575	24716	„ —629	25577	575—556	23609
„ —647	27174	„ —629	25582	„ —556	24889	„ —575	24840	Mittel von	
„ —629	26575	„ —575	25360	683—666	25890	„ —556	24594	q_0 = 25672 kal.	
„ —575	25868	„ —556	25102	„ —647	24953	647—629	26690		
„ —556	25609	700—683	26306	„ —629	25670	„ —575	24926		

Tabelle 2.

Die Zeit wurde in Minuten gemessen.

T	$\varkappa'$	k ber.	k beob.
781	$8{\cdot}6294 \,.\, 10^{38}$	0·0893	0·1059
716	7·0782	0·00689	0·00670
700	6·6624	0·00338	0·00310
683	6·5127	0·00153	0·00137
666	6·4595	0·000662	0·000588
647	6·8160	0·000245	0·000230
629	6·5143	0·0000903	0·0000809
575	7·8817	0·00000301	0·00000326
556	8·9178	0·000000768	0·000000942

Mittel $\varkappa' = 7{\cdot}2635 \,.\, 10^{38}$.

Wir rechnen $\varkappa'$ auf absolute Einheiten, also g-Mol./ccm sec. um. Also ist $\varkappa'$ durch 60 . 22400 zu dividieren. Dann ist in absoluten Einheiten:

$$(2\,HJ \rightarrow) \quad \varkappa' = 5{\cdot}4 \,.\, 10^{32} \text{ g-Mol./ccm sec.}$$

Wenn unsere Ableitungen und ihre Voraussetzungen, also vor allem der Nernstsche Wärmesatz zutreffen, so muss auch für die

Bildung von Jodwasserstoff innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Grösse sich ergeben.

b. Bildung von Jodwasserstoff.

Sie verläuft ebenfalls nach zweiter Ordnung, und wir legen nach obigem wieder den Zerfall in Atome zugrunde. Zur Berechnung von q_0 diente die Formel:

$$\Sigma q_0 = 2{\cdot}3026 \frac{T_1 T_0}{T_1 - T_0}\left(R \log \Gamma_{1,0} + (c_{0,H_2} + c_{J_2}) \log \frac{T_1}{T_0} + \frac{c_{1,H_2}}{2}(T_1 - T_0)\right). \quad (36)$$

Die Molarwärme von Wasserstoff wurde $= c_{vH_2} = c_{0,H_2} + c_{1,H_2} \cdot T = 4{\cdot}823 + 0{\cdot}0003\,T$[1]) gesetzt. Die Molarwärme des Joddampfes c_{J_2}, die sicher mit der Temperatur sich erheblich ändert, ist mir leider nur für gewöhnliche Temperatur bekannt und wurde $c_{J_2} = 6{\cdot}524$[2]) gesetzt. Σq_0 ist die Wärmetönung für $(2J \rightarrow J_2) + (2H \rightarrow H_2)$. Zur Berechnung von $\varkappa$ diente die Formel:

$$\log \varkappa = \log k + \frac{c_{0,H_2} + c_{J_2}}{R} \log T + 0{\cdot}8686\,i + \frac{0{\cdot}4343\,\Sigma q_0}{RT} + \frac{c_{1,H_2}}{2R} T, \quad (37)$$

worin i der halbe Wert wie vorhin zugeschrieben wurde. Zur Berechnung von k diente die Formel:

$$\log k = 30{\cdot}36555 - 5{\cdot}70953 \log T - \frac{10375}{T} - 0{\cdot}000075\,T.$$

Zum Vergleich sei wieder die vierkonstantige Formel Bodensteins dazu gesetzt.

$$\log k = 45{\cdot}3782 - 5{\cdot}59025 \log T_{\text{Cels.}} - \frac{9481.5}{T_{\text{Cels.}}} + 0{\cdot}007605\,T_{\text{Cels.}}.$$

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate.

Tabelle 3.

T_1 T_0	Σq_0	T_1 T_0	Σq_0	T_1 T_0	Σq_0	T_1 T_0	Σq_0	T_1 T_0	Σq_0
781—716	47142	716—700	56631	700—666	49035	683—599	44190	647—599	43395
„ —700	49187	„ —683	59217	„ —647	50303	„ —575	44954	„ —575	44766
„ —683	51577	„ —666	51348	„ —629	47480	„ —556	44575	„ —556	44310
„ —666	49504	„ —647	51659	„ —599	46751	666—647	52401	629—599	45274
„ —647	49680	„ —629	48992	„ —575	46852	„ —629	46197	„ —575	46174
„ —629	48298	„ —599	47909	„ —556	46205	„ —599	45759	„ —556	45220
„ —599	47678	„ —575	47764	683—666	37174	„ —575	46183	599—575	47203
„ —575	47606	„ —556	47034	„ —647	45399	„ —556	45510	„ —556	45188
„ —556	47058	700—683	61538	„ —629	43503	647—629	40012	575—556	42825

Mittel von $\Sigma q_0 = 47477$ kal.

[1]) W. Nernst, Theor. Chemie. 5. Aufl. 1906 S. 48.

[2]) A. Winkelmann, Handb. d. Phys. loc. cit.

Tabelle 4.

Die Zeit wurde in Minuten gemessen.

T	$\varkappa'$	k ber.	k beob.
781	$1\cdot9261 \cdot 10^{41}$	3·21	3·58
716	1·9519	0·332	0·375
700	1·6825	0·177	0·172
683	1·3061	0·0872	0·0659
666	1·5839	0·0414	0·0379
647	1·4173	0·0171	0·0140
629	1·6706	0·00700	0·00676
599	1·8195	0·00139	0·00146
575	1·8327	0·000333	0·000353
556	2·1023	0·0000979	0·000119

Mittel von $\varkappa' = 1\cdot7293 \cdot 10^{41}$.

Rechnen wir $\varkappa$ auf absolute Einheiten um, so ergibt sich:

$$(H_2 + J_2 \rightarrow) \qquad \varkappa' = 1\cdot3 \cdot 10^{35} \text{ g-Mol.}/\text{ccm sec.}$$

Die Verschiedenheit von $\varkappa'$ für beide reziproken Reaktionen (etwa $2^1/_2$ Zehnerpotenzen) liegt durchaus in den Fehlergrenzen. Die Differenz der $\varkappa'$ kann sehr wohl daran liegen, dass C für $H_2 + J_2$ nicht gleich C für $2\,HJ$ zu sein braucht. Vielmehr kann sie, wie angegeben, sehr wohl um den Betrag 2 — 3 differieren, womit die Diskrepanz beseitigt wäre.

Wir berechnen noch aus q_0 die Wärmetönung der Jodwasserstoffbildung bei $T = 0$.

Gewonnen bei Bildung von

$2\,HJ$ aus $2\,H + 2\,J$ 51344 kal. $= 2\,q_0\,(HJ)$.

Aufgewendet bei Spaltung von

$H_2 + J_2$ in $2\,H + 2\,J$ 47477 kal. $= \Sigma q_0\,(H_2 + J_2)$.

Also Wärmetönung für

$H_2 + J_2 \rightarrow 2\,HJ$ $\pm$ 3867 kal. bei $T = 0$.

Da wir über den Verlauf der Molarwärmen von HJ und J_2 bei tiefern Temperaturen noch nichts wissen, so bleibt unentschieden, ob diese positive Wärmetönung nur auf die Fehler in den q_0 zurückgeht oder den Tatsachen annähernd entspricht.

Wir berechnen weiter aus den q_0 die Bildungswärme von Wasserstoffgas aus seinen Atomen. Dazu ermitteln wir die Bildungswärme des Joddampfes aus seinen Atomen aus den von L. Boltzmann[1]) für $T = 273$ angegebenen abgerundeten Wärmetönung 28500 kal. Wir setzen dabei die Molarwärme des Joddampfes konstant gleich 6·52 und

---

[1]) Vorlesungen über Gastheorie **2**, S. 194 (1898).

schätzen die der Jodatome nach Analogie des Quecksilberdampfes zu 5·88. Dann ergibt der erste Hauptsatz:

$$Q_0 = 28500 + 0{\cdot}64 . 273 = 28675 \text{ kal.}$$

Subtrahiert man diesen Wert von Σq_0, so erhält man einen Näherungswert für die Reaktionswärme $(2H \rightarrow H_2) = 18802$ kal.

Der Wert ist in der Grössenordnung nicht unwahrscheinlich. Aber er dürfte in Wirklichkeit grösser sein. Dass er nur grösser sein wird, als die angegebene Zahl, ist verständlich, wenn man bedenkt, dass der Reaktionsweg mit steigender Temperatur den von uns angenommenen über die freien Atome immer mehr bevorzugen wird. Es ist also keineswegs nötig, aus unsern Rechnungsergebnissen zu schliessen, dass wir q_0 für Atomreaktionen nicht nahe gleich 0 setzen dürfen. Dies wird weiter unten noch ausführlicher besprochen.

Die wichtigsten Resultate der bisherigen Rechnungen sind:

Die q_0 haben Werte, die in der Grössenanordnung durchaus wahrscheinlich sind. Aus ihrem Temperaturgang ergibt sich, dass die wahren Werte grösser sein müssen, wie das schätzungsweise auch zu erwarten ist.

Die $\varkappa$ sind entsprechend Nernsts Wärmetheorem innerhalb der Fehlergrenzen für die beiden Reaktionen identisch.

c. Zerfall von Stickoxyd.

Diese Reaktion ist von W. Nernst[1]) und K. Jellinek[2]) in extrem hohen Temperaturen gemessen worden. Sie verlief nach zweiter Ordnung. Wertvolle Unterstützung bei der Berechnung der Zahlen verdanke ich Herrn A. v. Dechend. Da die Jellinekschen Zahlen schwanken, so wurden mit Hilfe der Simpsonschen Regel Mittelwerte für jede Temperatur bestimmt. Die nach M. Bodenstein und K. Wolgast[3]) berechneten Zahlen ergaben nicht viel andere Werte, sollen daher hier nicht mitgeteilt werden. Wir haben uns an die Formulierung gehalten, die der Autor zugrunde gelegt hat, dass nämlich der Zerfall von $2NO$ gemessen wurde. Zur Berechnung von q_0 diente Formel (30), in die für c_v der für gewöhnliche Temperatur gefundene Wert 4·987 eingesetzt wurde. Das ist hier recht unsicher, da die Molarwärme des gleichfalls endothermen Stickoxyduls mit der Temperatur sehr stark wächst, aber es hat auf den Gang von q_0 kaum einen sehr grossen Einfluss.

Der Mittelwert aus q_0, der entsprechend dem grossen Gang der

[1]) [2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 422—436 (1908).

Zahlen sehr unsicher ist, wurde in die nach $\varkappa'$ aufgelöste Gleichung für k mit den beobachteten Mittelwerten für k eingesetzt. Dabei geht für i ein wesentlich anderer Ausdruck ein, als früher. Jellinek benutzte als Konzentrationseinheit Mol./ccm, also ist $R = \frac{22400}{273}$ im Ausdruck (31). Für C wurde der Annäherungswert 3·7 pro Mol. eingeführt. Dann wurde aus dem Mittelwert für $\varkappa$ unter Benutzung des Mittelwertes für q_0 die Grösse k für die verschiedenen Temperaturen berechnet nach der Formel

$$\log k = 29{\cdot}53910 - 5{\cdot}0186 \log T - \frac{11917}{T}.$$

Die berechneten Konstanten liegen in der Grössenordnung der gefundenen. Im folgenden sind die Zahlenwerte mitgeteilt.

Tabelle 5.

T	k_{Jellinek}	Mittel von k	T	k_{Jellinek}	Mittel von k
1620	196800	191800	1252	960·5	1073·6
„	186700		„	1121	
1525	37490	47059	„	1090	
„	50810		1201	520·0	
„	51340		„	696·3	624·6
„	54880		„	618·3	
„	39730		„	590·5	
„	46140		„	670·2	
1355	4092	3848	1108	228·3	228·3
„	3608		962	40·01	39·82
			„	39·63	

Tabelle 6.

T_1 T_0	q_0	T_1 T_0	q_0	T_1 T_0	q_0	T_1 T_0	q^0
1620—1525	39897	1525—1355	37371	1355—1201	25028	1201—1108	20044
„ —1355	39513	„ —1252	33121	„ —1108	23141	„ — 962	18557
„ —1252	35447	„ —1201	30925	„ — 962	20714	1108— 962	17799
„ —1201	33324	„ —1108	27884	1252—1201	21960	Mittel von	
„ —1108	30087	„ — 962	24285	„ —1108	20671	$q_0 = 27267$ kal.	
„ — 962	26089	1355—1252	27362	„ — 962	18995		

Tabelle 7.

T	$\varkappa'$	k ber.	k ber.
1620	$2{\cdot}063 \cdot 10^{32}$	191750	118940
1525	1·084	47059	56079
1355	0·530	3843	9384·9
1252	0·465	1073·6	2984·1
1206	0·557	624·6	1449·6
1108	0·924	228·3	319·15
962	3·402	39·82	15·125

Mittel von $\varkappa' = 1{\cdot}292 \cdot 10^{32}$.

Reduziert man $\varkappa$ auf Sekunden, so ist

$$(2NO \rightarrow) \qquad \varkappa' = 2{\cdot}2\,.\,10^{30}\,\text{g-Mol.}/\text{ccm sec.}$$

Da die chemische Konstante $C = 3{\cdot}7$ nur ein Annäherungswert, und da q_0 wohl um 50% und mehr grösser sein kann, als der von uns benutzte Mittelwert, so ist dieses $\varkappa$ um etwa 5 Zehnerpotenzen unsicher und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten für $\varkappa$ bei Jodwasserstoff überein.

d. Zerfall von Phosphorwasserstoff.

Diese Reaktion hat Kooy[1]) untersucht. Er fand, dass sie nach erster Ordnung verläuft und zu Phosphordampf P_4 und Wasserstoff führt. Man ist also zur Annahme mehrerer Reaktionsstufen genötigt, z. B.

$$\underset{\text{messbar}}{PH_3 \rightarrow P + 3H} \qquad \underset{\text{unmessbar rasch.}}{4P \rightarrow P_4 \text{ und } 6H \rightarrow 3H_2} \text{ usw.}$$

Viel wahrscheinlicher aber ist es, dass wir es hier mit einer Wandreaktion zu tun haben. Fand doch Kooy selbst bei Benutzung eines andern Reaktionsgefässes Verdopplung der Geschwindigkeit. Ausserdem hat der Temperaturkoeffizient nur den kleinen Betrag von 1·2 pro 10°, wogegen doch der Temperaturkoeffizient beim Zerfall von $2HJ$ im selben Temperaturintervall noch ungefähr 1·6 ist. Es ist dies um so auffallender, als sonst bei monomolekularen Reaktionen der Koeffizient im allgemeinen grösser ist. Der Temperaturkoeffizient 1·2 aber ist der von Diffusionsgeschwindigkeiten. Möglicherweise also ist der beim Zerfall von PH_3 betrachtete Temperaturkoeffizient durch den der Diffusionsgeschwindigkeit in der Adsorptionsschicht und durch den des Adsorptionsgleichgewichtes bestimmt. Damit müssten unsere Berechnungen zu unsinnigen Werten führen.

Die Zahlen Kooys wurden nach der Formel berechnet:

$$q_0 = \frac{T_1 T_0}{T_1 - T_0}\left(R \ln \Gamma_{1,0} + c_0 \ln \frac{T_1}{T_0}\right),$$

worin $c_v = 4$ gesetzt wurde, da die Molarwärme ähnlicher Gase etwa diesen Wert hat, und der für PH_4 noch nicht gemessen wurde. Nimmt man übrigens statt dessen den Wert 7, so ändert das am Betrag von q_0 nur wenig.

Aus dem Mittelwert von q_0, das mit der Temperatur merklich ansteigt, wurde analog wie früher $\varkappa'$ und mit seinem Mittelwert rückwärts k berechnet nach der Formel:

---

[1]) Loc. cit.

$$\log k = 9{\cdot}05555 - 2{\cdot}0127 \log T - \frac{4646}{T}$$

Die gefundenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 8.

Die Zeit wurde in Stunden gezählt.

T_1 T_0	q_0	T	$\varkappa'$	k ber.	k ber.
785—719	22984	785	$3{\cdot}3336 \,.\, 10^{14}$	0·0075	0·0081
„ —640	19993	719	2·6775	0·0029	0·0025
„ —583	19142	640	2·9886	0·00070	0·00067
719—640	17954	583	3·4038	0·00019	0·00021
„ —583	17758		Mittel		
640—583	17536		$\varkappa' = 3{\cdot}1025 \,.\, 10^{14}$		

Mittel $q_0 = 19228$ kal.

Da die Konzentration in eine Konstante für die erste Ordnung nicht eingeht, so haben wir $\varkappa'$ nur wegen i auf absolute Einheiten zu reduzieren durch Division mit $3600 \,.\, \frac{22400}{273}$. Dann ist:

$$\left(PH_3 \overset{?}{\rightarrow}\right) \qquad \varkappa = 3{\cdot}8 \,.\, 10^6 \text{ g-Mol.}/\text{ccm sec.}$$

Dieses Resultat halte ich für sehr bemerkenswert. Die Integrationskonstante ist um rund 24—29 Zehnerpotenzen kleiner, als bisher. Ich glaube, dass man dafür nur zweierlei Deutung geben kann. Entweder nämlich liegt hier, wie schon erwähnt, gar keine chemische Reaktionsgeschwindigkeit vor, sondern entsprechend der Nernst-Brunnerschen Theorie eine Diffusionsgeschwindigkeit[1]). Oder aber die Integrationskonstante wäre für Reaktionen verschiedener Ordnung mitunter um 29 Zehnerpotenzen verschieden. Das ist wohl ausgeschlossen, ebenso, dass die Konstante durch die Reaktionswegänderung so gefälscht ist, wenn das überhaupt eine chemische Reaktionsgeschwindigkeit wäre. Es scheint mir bei der im grossen und ganzen doch ähnlichen Grösse aller Wärmetönungen bei uns zugänglichen Reaktionen überhaupt unwahrscheinlich, dass durch den Gang in q_0 mehr als etwa 7—8 Zehnerpotenzen Differenz zwischen den $\varkappa$ hervorgerufen werden.

Das wichtigste Resultat ist also, wenn man überlegt, dass doch der Zerfall des Stickoxydes mit dem von Jodwasserstoff nur die Atomzahl gemeinsam hat:

[1]) Dann hätten wir in der Berechnung von $\varkappa$ aus Temperaturkoeffizient und Geschwindigkeitskonstante ein weiteres Mittel zur Feststellung der störenden Wandreaktionen.

Die absolute Geschwindigkeit $\varkappa$ chemischer Gasreaktionen liegt für einige vieratomige, vielleicht für alle Gasreaktionen in derselben Grössenordnung und ist möglicherweise sogar für sie nahe identisch.

Wir betrachten die in q_0 eingehenden Grössen, um ein Urteil über Richtung und Grösse der Fehler zu gewinnen.

Die Molarwärmen müssen q_0 mit wachsender Temperatur immer mehr ein wenig zu klein erscheinen lassen, es macht dies aber höchstens einige Prozent an q_0 und fast nichts an seinem Temperaturgang aus.

Dieser wurzelt vielmehr, ebenso, wie die fehlerhafte Kleinheit von q_0 darin, dass der Reaktionsweg erst mit steigender Temperatur mehr und mehr über die Atome, vorher über andere Zwischenstoffe mit kleinerem q_0 geht.

Es ist hier der Ort, ausführlicher zu untersuchen, was es für Folgen hat, wenn man für den Zerfall eines Stoffes in Atome die ganze Wärmetönung bei $T = 0$ in die Geschwindigkeit der Molekülreaktion einführt.

Alsdann könnte man nämlich ganz analog der bisherigen Zerlegung sich denken, dass man die Atome in ihre Unterbestandteile zerlegt (Elektronen?) und die Moleküle des Stoffes in dieselben Unterbestandteile. Dann ist die Differenz der beiden hierbei aufzunehmenden Energiemengen $E_m - E_a = q_0$ nach dem ersten Hauptsatz. Da wir aber solche Unterbestandteile noch nicht kennen, so wäre das eine höchst künstliche Fiktion, die sich ausserdem bis jetzt nur formal ausführen liesse. Wir haben jedoch noch eine andere Möglichkeit.

Bedenken wir, dass bei Teilnahme von Molekülen an einer Reaktion diese sich immer als Differenz zweier reziproker Reaktionen schreiben lässt, und dass hier die eine von beiden nur von den Ausgangsstoffen, aber gar nicht davon, was sie für ein Endprodukt hervorbringen[1]), abhängt, so ergibt sich, da die eine Seite der Gleichung eventuell auch nur Atome enthalten kann, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Atome nur von ihnen selbst abhängen kann.

Erinnern wir uns ferner des alten Gedankens von V. Meyer, dass alle Moleküle mit steigender Temperatur in Atome zerfallen müssen, was angesichts unserer kinetischen Vorstellung von der Natur der Wärme so ausserordentlich einleuchtend ist, so ziehen wir den Schluss, dass die

[1]) Isomerisationen eines Stoffes bei gleichbleibender Molekülgrösse müssen verschiedene Anfangsgeschwindigkeiten, d. h. auch verschiedene k, haben. Die bisherige Kinetik gibt darüber keine Rechenschaft, wogegen unsere Formeln sie im engsten Anschluss an die Strukturchemie durch verschiedene „Reaktionswege" deuten.

chemische Kraft der Atome mit steigender Temperatur immer schwächer und schwächer wird. Die Geschwindigkeit der Reaktion von Atomen miteinander muss also mit sinkender Temperatur wachsen, und wenn alle Verbindungen von Atomen bei $T = 0$ exotherm aus den Atomen entstehen, so müsste die Reaktionsgeschwindigkeit freier Atome bei $T = 0$ stets unendlich gross sein, wenn wir q_0 streng gleich 0 setzen. Endlich bleibt sie für $c_0 = 0$, also wenn für $T = 0$ die Grösse c_v verschwindet. Letzteres ist sehr wahrscheinlich. Und schon ein kleines q_0[1]) genügt, um für $T = 0$ die Geschwindigkeit 0 zu erreichen, wie man durch Differentiation von (27) nach T leicht erkennt. Kann man also F auch bei tiefen Temperaturen entbehren, so bleibt für Atomreaktionsgeschwindigkeiten entweder k für $T = 0$ grösser als Null, oder es geht mit sinkender Temperatur durch ein Maximum und nimmt dann auf Null ab.

Sucht man zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, so wird man wohl sicher aus kinetischen Gründen die letztere wählen. Zur annähernden Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit der Wasserstoffmoleküle aus den Atomen bei $T = 300$ nehmen wir $q_0 = 0$ (nicht streng $= 0$), $c_v = 3$, $Mi = 1{\cdot}1$ $\varkappa = 10^{32}$. Dann ist:

$$\log k = 32 - 3 \log T - 2{\cdot}2 = \text{ca. } 22,$$

so dass $k = \text{ca. } 10^{22}$ resultiert. Selbst für eine nicht sehr kleine Zerfallsgeschwindigkeit von Wasserstoffmolekülen, wie sie sich etwa aus unsern Resultaten bei der Jodwasserstoffreaktion berechnet, ergäbe sich so eine Dissociationskonstante:

$$\left(\frac{c_{H_2}}{c_H^2}\right)_{T=300} = 10^{-22} \text{ und für } 3000^0 = 10^1, \text{ also völlige Dissociation.}$$

Das sind beides Werte, die nichts Unwahrscheinliches haben.

Es liegt demnach bis jetzt kein Grund vor, für Atomreaktionen q_0 eine erhebliche Grösse zu erteilen.

Der Temperaturkoeffizient von Atomreaktionen wird also wahrscheinlich in den uns zugänglichen Gebieten kleiner als 1 sein.

Die Grössenordnung der Integrationskonstante $\varkappa$, der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit ist ebenfalls interessant. Denn die enorme numerische Grösse lässt vermuten, dass hier molekulare Dimensionen im Nenner eines Bruches stehen. Auch hierüber wird die Gastheorie zu entscheiden berufen sein.

Wenn es sich, wie zu vermuten, bestätigt, dass $\varkappa$ stets ungefähr 10^{32} ist, so lässt sich bei schätzungsweiser Kenntnis der Bildungs-

---

[1]) Vgl. Anm. S. 299.

wärmen q_0 aus den Atomen der beteiligten Stoffe aus Formel (27) jede Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Gasen vorausberechnen, wenn man beachtet, dass c_v rund 3 bis 4,5 beträgt, sich auch aus bekannten allgemeinen Annäherungsformeln berechnen lässt, und dass i immer ungefähr denselben Betrag hat, wie Nernst feststellte.

Die allgemeine Formel hierfür lautet:

$$\log k = 32 - \frac{\Sigma \mu q_0}{2T} - \Sigma \mu \, 2{\cdot}5 \log T - \Sigma \mu \, . \, 1{\cdot}1. \qquad (38)$$

Darin ist $\Sigma \mu$ die Reaktionsordnung und auf q_0 bezogen in dem bekannten symbolischen Sinn zu verstehen.

Und zwar ergibt sich dann aus Differentialgleichungen, worin die k für die verschiedenen Reaktionswege stehen, wie diese letztern von der Temperatur abhängen.

Umgekehrt kann man daraus für gegebene Reaktionsgeschwindigkeiten die Werte q_0 bestimmen. Daraus ergeben sich rein chemische Schlüsse über den Weg, den die Reaktion einschlägt. Kennen wir die q_0 für alle denkbaren Reaktionswege, und deren sind bei Gasen meist (von Kohlenwasserstoffen und dergleichen abgesehen) nicht sehr viele, und eine Schätzung der Werte wird oft möglich sein, dann können wir angenähert berechnen, welche die schnellste, und unter welchen Umständen, wenn sie möglich ist. Ob sie aber möglich ist, wissen wir nicht. Die Ursachen für solche Möglichkeiten werden wohl im Bau der Moleküle liegen. Unsere Gleichungen sind jetzt das quantitative Abbild der alten qualitativen Vorstellung, dass der schnellste Vorgang die blosse Addition des ungesättigten Stoffes, und dass Zwischenreaktionen im allgemeinen Umwege sind. Warum solche Umwege gemacht werden und nicht die direkten Wege, das lassen unsere kinetischen Gleichungen, wenn sie in der jetzigen Form streng zutreffen, bei Kenntnis aller möglichen q_0 und der Temperaturfunktionen α, β usw. voraussagen. Sonst aber, wenn uns diese Werte z. T. fehlen, bleibt noch eine Anzahl von unbekannten Möglichkeiten, unter denen systematisch die Stereochemie und, wo diese versagt, nur „der wundervolle Instinkt des Chemikers“ den Weg findet.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
Freiburg i. B., 16. Juli 1909.

Über den Dampfdruck der Körner einer festen Substanz.

Von

P. Pawlow.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 5. 09.)

Die Frage nach dem Dampfdruck kleiner Körner ist durch die Versuche von W. Ostwald[1]) und Küster[2]) nur eben berührt worden. Deshalb habe ich eine Untersuchung über den Dampfdruck der Körner verschiedener Grösse von verschiedenen Substanzen vorgenommen. Trotzdem die Zahl der von mir untersuchten Substanzen vorläufig nicht gross ist, entschliesse ich mich, die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, da eine weitere Untersuchung nur die Anzahl der Fälle vermehren könnte.

Experimenteller Teil.

Meine Aufgabe bestand darin, die Differenz in der Grösse des Dampfdruckes an Körnern von verschiedener Grösse zu konstatieren.

Nachdem ich durch Zerreiben der Substanz in einem Achatmörser feinsten Staub erhalten hatte, beförderte ich denselben auf den Boden einer kleinen Glaskammer, so dass die Körner einander nicht berührten, verklebte hermetisch die Kammer und beobachtete durch das Mikroskop die Veränderungen, welche die Kristallsplitter nach Form und Grösse im Laufe der Zeit erfuhren. Es ist einleuchtend, dass in der geschlossenen Kammer eine Sublimation der Substanz von Körnern mit grösserm Dampfdruck zu Körnern von geringerm Dampfdruck vorgeht, wobei diese Sublimation aufhört, sobald die Körner einen gleichen Dampfdruck besitzen. Beobachtungen über die Veränderungen der Grösse der Körner ermöglichen es darum, den Zusammenhang zwischen der Grösse des Korns und dem Dampfdruck desselben festzustellen.

Da die Beobachtungen über kleine Körner nur bei bedeutenden Vergrösserungen des Mikroskops möglich sind, so muss die Kammer von geringer Dimension sein. Ich präpariere dieselbe folgendermassen:

[1]) Grundlinien der anorganischen Chemie 1904, S. 269.

[2]) Lehrbuch der allgem., physik. und theoret. Chemie 1906, S. 187.

in ein dünnes Deckgläschen schnitt ich mit einem Diamanten eine Öffnung, und das durchlochte Plättchen klebte ich mittels Wasserglas an ein Objektglas. Es bildete sich eine nicht tiefe Kammer, deren Boden sorgfältig gereinigt wurde, als das Wasserglas trocken war. Nach der Ladung mit Staub wurde die Kammer mit einem neuen Deckglas bedeckt, wobei das letztere an das untere ebenfalls mit Hilfe einer dünnen Schicht Wasserglas geklebt wurde. Manchmal übergoss ich das obere Deckglas, das als Deckel der Kammer diente, an den Rändern mit Paraffin, ohne es mit Wasserglas anzukleben.

Jedesmal brachte ich auf den Boden solchen Staub, dass im Gesichtsfelde eine grosse Menge Körner von 1 bis 2 μ waren, unter welchen grössere Körner zerstreut lagen. Die präparierten Kammern wurden in einer Stube aufbewahrt, deren Temperatur sehr langsame Schwankungen zwischen 13 bis 15^{0} erfuhr.

Für die Versuche gebrauchte ich Diphenylmethan, Triphenylmethan, Jodoform, Dibenzyl, Menthol, Salol, Guajacol, Azoxyphenetol, Azoxyanisol, Azoxybenzol, Phenanthren, Fluoren, Anthracen, Stilben, β-Naphthol, Diphenyl, Benzophenon.

Kleine Körner dieser Substanzen besitzen, wie es sich herausgestellt hat, einen höhern Dampfdruck, wie grössere.

Diphenylmethan. In die Kammer wurden Körner gelegt, deren kleinste Grösse 2 μ war. Schon nach 48 Stunden erschienen Kristalle von 30 μ, und die Zahl der kleinsten Körner nahm beträchtlich ab. Nach sechs Tagen waren fast gar keine Körner unter 7 μ. In einem Monat waren Kristalle von 14 μ sehr selten. Ein Teil der Kristalle sammelte sich in Häuflein an den Wänden der Kammer; einige Häuflein zusammengedrängter Kristalle lagen wieder an verschiedenen Stellen in der Mitte der Kammer; ausser den Häuflein waren auch einzelne Kristalle dünn zerstreut, von 20 μ bis 50 μ gross. Sämtliche Kristalle hatten abgerundete Ecken.

Triphenylmethan. Der ganze Boden der Kammer war von Körnern dicht besät, deren kleinste 1 μ gross waren. Veränderungen an den Körnern vollziehen sich sehr langsam. Nach anderthalb Monaten gibt es noch viele Körner von 2 μ. Fast die ganze Substanz war jedoch an die Ränder der Kammer hinübergewandert, wo dieselbe in Gestalt eines dem unbewaffneten Auge sichtbaren weissen Bandes sich abgesetzt hatte.

Jodoform. Die kleinsten von den in die Kammer geschütteten Körnern waren 1 bis 2 μ gross. Nach drei Tagen erschienen Kristalle von 8 bis 12 μ. Nach 18 Tagen gibt es keine Körner von 1 μ mehr, Kriställchen jedoch von 2 μ sind noch viele da.

Viel Kristalle von 20 bis 32 μ. Der grösste Teil der Substanz hat sich nach den Rändern der Kammer hinübergezogen.

Dibenzyl. Die kleinsten von den hinzugeschütteten Körnern waren 1, bzw. 2 μ gross. Nach Verlauf einer Woche waren keine Körner und Kristalle unter 4 μ mehr da. In einer Kammer stellte es sich heraus, dass die kleinsten Körner nach 20 Tagen 5 μ gross waren: der grösste Teil der Substanz sammelte sich in Häuflein an den Rändern der Kammer.

Menthol. Es wurden Körner von 1 bis 2 μ und grösser genommen. Nach einer Woche gibt es keine Körner unter 3 μ. Fast alle Körner haben sich in Kristalle verwandelt.

Salol. Die kleinsten zuerst genommenen Körner waren 2 μ gross. Nach 23 Tagen gab es keine Körner unter 4 μ. Viele Kristalle von 4 bis 8 μ. Fast die ganze Substanz hat sich in Häuflein an den Rändern der Kammer zusammengerottet.

Guajacol. Es wurden entweder grössere Kristalle oder feiner Staub hineingeschüttet; in einem wie in dem andern Fall fand eine stürmische Kristallisation statt, die innerhalb eines Tages beendet war. Fast die ganze Substanz hat sich zu den Rändern der Kammer hinübergezogen, wo dieselbe in Bündeln parallel liegender, dünner, langer Fäden sich ordnete. An verschiedenen Stellen zeigten sich zerstreute, kleinste Kriställchen, die viel kleiner waren, als diejenigen Körner, die anfänglich genommen waren. Alsdann begann eine Umkristallisation; die kleinsten Kristalle wuchsen zu einem durchflochtenen Netz breiter und langer Nadeln empor.

Azoxyphenetol. Es war eine sehr grosse Menge Körner von 1 bis 2 μ genommen; grosse Körner hatten 20 bis 40 μ. Nach 13 Tagen erschienen mehrere Kristalle bis 100 μ lang und 70 μ breit.

Andere Stoffe erzeigen dieselben Erscheinungen.

Theoretischer Teil.

Die experimentelle Untersuchung des Dampfdruckes will ich durch eine theoretische ergänzen, da letztere es erlaubt, einige sehr wichtige Momente der Frage über die Verdampfung der Körner aufzudecken.

Bekanntlich[1]) wird aus der Gleichung von Clapeyron-Clausius für die Verdampfung einer festen (oder flüssigen) Substanz — bei der Annahme, dass der Druck des gesättigten Dampfes den Gesetzen der idealen Gase folgt — eine neue Gleichung von der Gestalt:

---

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, russ. Übersetzung 1904, S. 60.

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{2\,T^2}$$

hergeleitet, wo p den Druck des gesättigten Dampfes, Q die molekulare Verdampfungswärme und T die absolute Temperatur bezeichnet.

Es habe ein kleinstes kristallinisches Korn einen Dampfdruck p und die molekulare Verdampfungswärme Q_p; den Druck des gesättigten Dampfes eines grössern Korns bezeichnen wir durch π und die molekulare Verdampfungswärme durch Q_π.

Für eine gewisse Temperatur T haben wir:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q_p}{2\,T^2} \quad \text{und:} \quad \frac{d \ln \pi}{dT} = \frac{Q_\pi}{2\,T^2}.$$

Hieraus erhalten wir:

$$\frac{d \ln \frac{p}{\pi}}{dT} = \frac{Q_p - Q_\pi}{2\,T^2}.$$

Die Verdampfungswärme eines g-Moleküls der kleinsten Körner ist stets geringer als die Verdampfungswärme eines massiven Stückes oder einer Substanz in Gestalt grösserer Körner, da für die Verwandlung der Substanz in kleinste (feinste) Körner eine gewisse Quantität Arbeit verbraucht wird.

Es ist daher $Q_p - Q_\pi < 0$ und folglich:

$$\frac{d \ln \frac{p}{\pi}}{dT} < 0.$$

Dies weist darauf hin, dass $\frac{p}{\pi}$ mit der Erhöhung der Temperatur sich vermindert.

Da $Q_p < Q_\pi$ ist, so ist aus der Gleichung $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{2\,T^2}$ zu ersehen, dass die Kurven des Dampfdruckes der Körner von verschiedener Grösse bei einer gewissen endlichen Temperatur sich schneiden. Bei einem solchen Verhältnis derselben sind zwei Typen von Kurven möglich, die durch die Zeichnungen 1 und 2 dargestellt sind.

Hierin ist FF' die Drucklinie des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit; BB'— die Drucklinie des gesättigten Dampfes des kleinsten Kornes, AA' sei die Linie des Druckes des gesättigten Dampfes eines grössern Kornes; CC' die Linie des Druckes des gesättigten Dampfes eines Kornes von zwischenliegender Grösse.

Die Einführung des Prinzips der freien Oberflächenenergie erlaubt, die Vorstellung über die Eigenschaften einer festen kristallinischen Substanz zu vertiefen und in die bisher rätselhafte Natur eines flüssigen Kristalles hineinzudringen, wie aus nachstehenden Darlegungen zu ersehen ist.

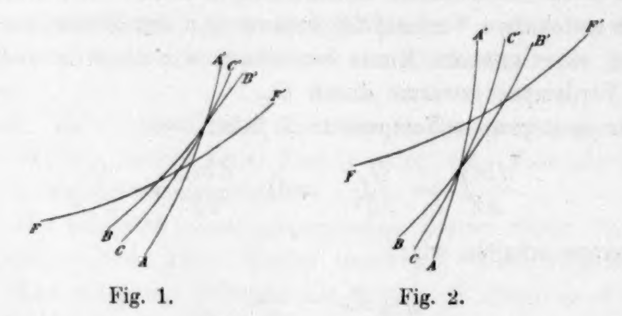


Fig. 1. Fig. 2.

Die durch die experimentellen Arbeiten einer ganzen Reihe von Gelehrten festgestellte Tatsache, dass die physisch-chemischen Eigenschaften der Körner von verschiedener Grösse nicht gleich sind, erklärt sich durch die ungleichen Mengen der Oberflächenenergie in der Masseneinheit von Körnern verschiedener Grösse. Dies gab mir einen Grund, Körner von verschiedener Grösse als Oberflächenmodifikationen des festen Zustandes zu bezeichnen[1]).

Ein Blick auf die Kurven des Dampfdruckes der Körner (Figg. 1 und 2) legt den Gedanken nahe, dass Körner verschiedener Grösse, indem sie einen verschiedenen Energievorrat besitzen, den Arten polymorpher Substanzen ähnlich und, gleich diesen, ineinander umkehrbar verwandlungsfähig sind.

Gleich den Gattungen der polymorphen Substanzen werden die Oberflächenmodifikationen durch zwei Typen von Kurven des Dampfdruckes charakterisiert, und dementsprechend kann man zwei Kategorien von Substanzen unterscheiden.

Bei Substanzen der ersten Kategorie (Fig. 1) liegt der Schnittpunkt der Dampfdrucklinien über dem Schmelzpunkt, und es kann folglich keine umkehrbare Verwandlung einer Oberflächenmodifikation in eine andere beobachtet werden.

Die Substanzen dieser Kategorie bezeichne ich, der analogen Gruppe polymorpher Körper entsprechend, als monotrope mit Bezug auf die Verwandlung deren Oberflächenmodifikationen. Monotrop werden offenbar alle Körper sein, für welche die Tatsache des unmittelbaren Über-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 30 (1908).

ganges einer festen kristallinischen Substanz in eine isotrope Flüssigkeit festgestellt ist.

Bei Substanzen der zweiten Kategorie (Fig. 2) schneiden sich die Dampfdrucklinien der Körner unter der Temperatur der Verwandlung der Substanz in eine isotrope Flüssigkeit (der Schmelztemperatur), und darum sind die Oberflächenmodifikationen der Substanzen dieser Kategorie einer umkehrbaren Verwandlung ineinander bei einer bestimmten Temperatur ausgesetzt, die unter der Schmelztemperatur liegt. Substanzen dieser Kategorie bezeichne ich als enantiotrope.

Unter der Verwandlungstemperatur erscheint als stabil, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, die grobkörnige Modifikation; über der Verwandlungstemperatur ist die Modifikation stabil, die durch die kleinsten (unter allen existenzfähigen) kristallinischen Individuen gebildet wird. Die grossen Körner verwandeln sich daher bei der Verwandlungstemperatur in ein Aggregat ultramikroskopischer Kristallindividuen.

Wie ist also die physikalische Natur dieser feinkörnigen Modifikation, und welche sind die äussern Kennzeichen der Verwandlung der Oberflächenmodifikationen?

Ich äussere die Vermutung, dass ein Aggregat der kleinsten kristallinischen Individuen eine flüssige Phase bildet mit auftretender Oberflächenspannung und andern Eigenschaften, die eine Flüssigkeit charakterisieren. Da aber diese Flüssigkeit aus feinsten Kristallen besteht, so äussert sie die Erscheinung der Anisotropie, die eine kristallinische Substanz charakterisiert.

Was aber die Natur der kristallinischen Individuen selbst anbetrifft, die die feinkörnige Modifikation bilden, so können sie entweder aus ultramikroskopischen Kriställchen bestehen oder aus Elementen einer unvollständigen Desaggregation des Kristalls, d. h. sie sind monomolekulare kristallinische Schichten oder physikalische Strahlenvektoren des Kristalls und deren Komplexe.

Die grobkörnige Modifikation der Substanzen zweiter Kategorie verwandelt sich also, ohne zu schmelzen, in eine anisotrope Flüssigkeit, die ein Aggregat kleinster kristallinischer Elemente darstellt.

Der Kategorie der enantiotropen Körper ist folglich diejenige Gruppe von Substanzen anzureihen, die vor dem Schmelzen sich in eine anisotrope Flüssigkeit, in sogenannte flüssige Kristalle verwandeln.

Der Schnittpunkt der auf Figg. 1 und 2 dargestellten Dampfdrucklinien gibt keinen Punkt der Verwandlung der grobkörnigen Modifikation in ein flüssiges kristallinisches Aggregat, da die Linie *BB'* den Dampfdruck eines mikrokristallinischen Individuums ausdrückt, nicht

aber desjenigen Aggregats derselben, in welches ein grösseres Korn verwandelt wird.

Es ist klar, dass der Dampfdruck des Aggregats der Kriställchen (der anisotropen Flüssigkeit) bei der Temperatur, wo die bezeichneten Linien sich schneiden, nicht höher, als der Dampfdruck eines einzelnen Kriställchens sein kann. Das bestimmt den Verlauf der Dampfdruckkurve der kristallinischen Flüssigkeit. Die Dampfdrucklinien für die isotrope Flüssigkeit, für die anisotrope Flüssigkeit und feste Körner sind in Figg. 3 und 4 dargestellt. Fig. 3 bezieht sich auf monotrope Substanzen, Fig. 4 auf enantiotrope.

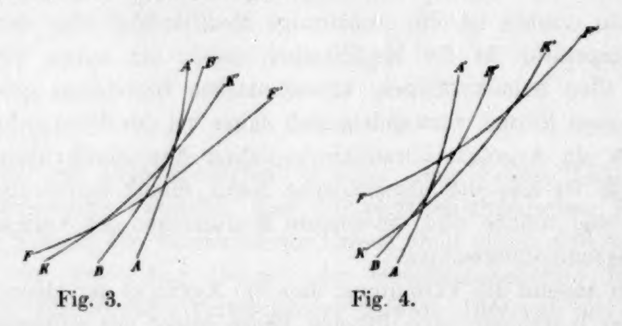


Fig. 3. Fig. 4.

Hierin ist KK' die Dampfdrucklinie der anisotropen Flüssigkeit. Fig. 3 zeigt, dass man auch bei monotropen Substanzen den Zustand einer kristallinischen Flüssigkeit beobachten kann, die im Gebiet der unterkühlten isotropen flüssigen Systeme stabiler erscheint, als eine isotrope Flüssigkeit, aber weniger stabil, als grosse feste Körner.

Feste kristallinische Körper bilden also dank der vorhandenen Oberflächenenergie Oberflächenmodifikationen und werden in bezug auf die umkehrbare Verwandlung der letztern in monotrope und enantiotrope eingeteilt. Monotrope kristallinische Körper verwandeln sich beim Erwärmen in eine isotrope Flüssigkeit; ein für dieselben möglicher anisotroper flüssiger Zustand ist im Bereich der unterkühlten isotropen Flüssigkeiten zu suchen. Enantiotrope kristallinische Körper verwandeln sich unterhalb der Schmelztemperatur in ein Aggregat kristallinischer Individuen, das die Eigenschaften einer anisotropen Flüssigkeit besitzt. Der „flüssige Kristall“ ist also kein Kristall, sondern ein kristallinischer Staub, der sich zu einer Flüssigkeit kondensiert hat, in welcher unter gewissen Bedingungen einzelne kristallinische Individuen richtig orientiert werden können.

Odessa.

Über Beziehungen zwischen Absorption im kurzwelligen Spektralgebiet und Konstitution bei einigen Chrom- und Eisensalzlösungen.

Von

A. Byk und H. Jaffe.

(Aus dem Laboratorium für Photochemie und Spektralanalyse an der Technischen Hochschule Berlin.)

(Eingegangen am 7. 8. 09.)

Die Färbung organischer Verbindungen ist erfahrungsgemäss eine wesentlich konstitutive Eigentümlichkeit. Im Gegensatz dazu hängt die Farbe der anorganischen Körper hauptsächlich von den Eigenschaften der Elemente als solcher ab. Die genaue Kenntnis der Konstitution der organischen Verbindungen hat zu einer recht weitgehenden Einsicht in die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution auf organischem Gebiete geführt. Die Untersuchungen über die Farbe anorganischer Körper sind dagegen bisher nicht zu so scharf formulierten Resultaten gekommen.

Die überwiegende Bedeutung, die der Natur des Metalles gegenüber seiner Bindungsweise hier zukommt, hat aber noch einen besondern Grund darin, dass gerade die wichtigsten organischen Verbindungen, die Basen, Säuren und Salze, in Lösung gar nicht im gewöhnlichen Sinne strukturell verknüpft, sondern elektrolytisch in ihre Ionen gespalten sind. Daher ist der Einfluss des Metalles auf die Farbe hier nicht nur ein überwiegender, sondern die Additivität der physikalischen Eigenschaften gespaltener Ionen macht es geradezu zu einer notwendigen Folgerung der Theorie, dass sich die Farbe der Verbindung einfach durch Addition der Absorptionen der beiden Ionen ergibt, dass sie also bei einer farblosen Säure ausschliesslich vom Metalle abhängt. In konzentrierten Lösungen, in denen die elektrolytische Dissociation keine vollständige ist, ist diese Forderung keineswegs erfüllt. Z. B. gibt es in konzentrierter Lösung blau und grün gefärbte typische Kupfer-

salze bei gleicher Kupferkonzentration. Gehen wir aber zu genügender Verdünnung über, so ist, wie Ostwald[1]) an einer umfangreichen Reihe gefärbter Säuren und Basen gezeigt hat, die Forderung der Theorie in der Tat streng erfüllt. Er kommt so zu dem Satz: Jedes Ion besitzt in verdünnter Lösung, sofern es nur als solches existiert, eine ihm eigentümliche Absorption, die von der Anwesenheit anderer Ionen vollständig unabhängig ist.

Dies bedingt freilich auch in völlig elektrolytisch dissociierten Lösungen nur so lange für das Metall eine Eigenfärbung, als das betreffende Element ein selbständiges Ion einer bestimmten Wertigkeitsstufe bildet. Das ist aber durchaus nicht stets der Fall. In den Salzen aller Sauerstoffsäuren macht das Metalloid erst zusammen mit Sauerstoff das Anion aus, und auch viele Metallverbindungen enthalten das Metall nur als Teil eines Ions. Hier ist also die Farbe wieder durch konstitutive Einflüsse im Sinne der organischen Chemie bedingt. Um hier den Anschluss zu erzielen, hat der eine von uns[2]) die Absorptionen von Verbindungen, die wie weinsaures Kupferoxydalkali ausser den Organogenen nur ein einziges Metall enthielten, untersucht und hat so die Schwierigkeiten betreffend die Kenntnis der Konstitution umgangen. Er ist dabei zu dem Resultat gekommen, dass Metalle als bathochrome Gruppen im Sinne der Farbchemie angesehen werden können.

Es erscheint nun wohl an der Zeit, den Versuch zu machen, diese Anschauung auf das spektralanalytische Verhalten rein anorganischer Verbindungen auszudehnen.

Als Material eignen sich hierzu die Salze des dreiwertigen Chroms[3]), deren Konstitution[4]) in den letzten Jahren weitgehend aufgeklärt worden ist. Sie bieten auch ihrer mannigfaltigen Färbungen halber, die ja dem Element zu seinem Namen verholfen haben, besonderes Interesse.

Die Untersuchungen der Chromisalze führten weiter auf die ihnen nahestehenden, gleichfalls dreiwertigen, aber in ihrer Konstitution weniger weitgehend erkannten Ferrisalze. Endlich wurden, um den Übergang

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 579 (1892).

[2]) Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 1 (1907).

[3]) Bezüglich der Chromisalze organischer Säuren (in der Fettreihe) hat Lapraik (Journ. f. prakt. Chemie [2] **47**, 327) konstatiert, dass entsprechend der bathochromen Wirkung der Methylengruppe die Absorption mit wachsendem Molekulargewicht nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums hin zunimmt.

[4]) Siehe Werner u. Gubser, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1579 (1901); Lieb. Ann. **322**, 337; Higley, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 613; Werner u. Gubser, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 329 (1906); Jost, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4327 (1906).

zu den von Byk untersuchten zweiwertigen Kupfersalzlösungen zu erzielen, auch Ferrosalze in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

Versuche.

Die Absorptionsspektren der verschiedenen Metallsalzlösungen wurden zum grössten Teile mittels eines Spektrographen mit Quarzlinsen und Quarzprismen und drehbarer Kassette photographisch aufgenommen, da es sich hauptsächlich um Absorption im Violetten und Ultravioletten handelte[1]. Zur Ergänzung der Beobachtungen diente für den sichtbaren Teil des Spektrums ein sogenanntes Vergleichsspektroskop der Firma Zeiss. Dieses enthält zwei Spektren unmittelbar übereinander im Gesichtsfelde, sowie eine Wellenlängenskala. Zwischen die Lichtquelle (diffuses Tageslicht) und jeden der zu den beiden Spektren gehörenden Spalte können gefärbte Flüssigkeitsschichten gebracht werden. Man sieht dann unmittelbar übereinander die Helligkeitsverteilung des ursprünglichen und des durch Absorption geschwächten Spektrums, wobei die Wellenlängenskala eine sofortige, wenn auch nicht sehr genaue Orientierung über die Lage der Absorptionsbezirke gestattet. Um die Vergleichbarkeit der Resultate zu gewährleisten, wurde immer eine und dieselbe Schichtdicke von 1 cm angewandt.

Analog der früher[2]) gewählten Ausgangskonzentration von 10 g $CuSO_4 + 5H_2O$ in 100 ccm wässeriger Lösung wurde eine dieser äquimolekulare Lösung der untersuchten Salze, nämlich eine solche, die statt 1 g-Atom Kupfer 1 g-Atom Chrom oder Eisen im gleichen Volumen enthielt, als Ausgangskonzentration genommen und dieselbe auf $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{10}$, usw. verdünnt.

a. Chromisalze.

Wie schon erwähnt, handelte es sich in erster Linie um die spektralanalytische Untersuchung der Lösungen von verschiedenen Chromisalzen. Von solchen wurden die des Kaliumchromalauns, des Chromichlorids, Chromibromids und Chrominitrats herangezogen.

Da der Kaliumchromalaun 7 Teile Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Auflösung gebraucht, konnte hiervon die Ausgangskonzentration (in diesem Falle 20 g Chromalaun in 100 ccm Lösung) nicht

---

[1]) Bezüglich der Einzelheiten der Methode siehe Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie, loc. cit. p. 20. In allen Fällen war bei unsern jetzigen Versuchen (im Gegensatz hierzu siehe Byk, loc. cit. p. 23) nur ein einzelnes Absorptionsgefäss mit der fraglichen Lösung in den Strahlengang eingeschaltet.

[2]) Byk, loc. cit. p. 33.

hergestellt werden. Es wurde deshalb für alle Chromuntersuchungen auf diese Konzentration verzichtet und die Salze in $^1/_2$-, $^1/_4$-, $^1/_8$-, $^1/_{10}$-Verdünnung dieser Ausgangskonzentration untersucht.

α. Chromalaun.

Zur Herstellung der Chromalaunlösungen wurde das Kahlbaumsche Präparat, das sich bei gewöhnlicher Temperatur mit blauvioletter Farbe löst, benutzt und folgende Resultate erhalten:

Ausgangs-konzentration	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze [1]
$^1/_2$ der „	von 461·5 $\mu\mu$ bis 364·6 $\mu\mu$	260·0 $\mu\mu$
	„ 462·9 „ „ 364·7 „	260·0 „
$^1/_4$ „ „	von 432·0 $\mu\mu$ bis 399·5 $\mu\mu$ bis 386·5 $\mu\mu$ [2])	245·9 „
$^1/_8$ „ „	— [3])	237·9 „
$^1/_{10}$ „ „	—	232·9 „
		233·3 „
$^1/_{42}$ „ „	—	232·8 „

Von $^1/_{10}$ der Ausgangskonzentration an ist die Durchlässigkeit der Lösung die des reinen Wassers, so dass hier die beobachtete Absorptionsgrenze keinen Schluss auf diejenige der Chromsalze mehr gestattet.

Eine Wiederholung dieser Aufnahmen fand nach Zusatz einer bestimmten Schwefelsäuremenge statt. Dabei wurde der Zusatz der Schwefelsäure so bemessen, dass auf je 1 g-Molekül des Salzes $K(SO_4)_2Cr + 12H_2O$ 10 g-Moleküle H_2SO_4 in der Lösung vorkamen. Es ergab sich:

$K(SO_4)_2Cr + 12H_2O$ (mit 10 Molen H_2SO_4 pro 1 Mol Salz).

Ausgangs-konzentration	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
$^1/_2$ der „	von 461·5 $\mu\mu$ bis 364·5 $\mu\mu$	262·9 $\mu\mu$
$^1/_4$ „ „	von 432·0 $\mu\mu$ bis 399·5 $\mu\mu$ bis 386·5 $\mu\mu$	237·9 „
$^1/_8$ „ „	—	233·4 „
$^1/_{10}$ „ „	—	232·9 „

Während die sichtbare Färbung der Lösungen durch den Schwefelsäurezusatz nicht verändert wurde, und auch der Absorptionsstreifen keine Veränderung erfuhr, hat sich durch denselben die letzte Absorptionsgrenze ein wenig nach der kurzwelligen Seite des Spektrums

[1]) Beginn der totalen Absorption nach Ultraviolett zu.

[2]) Das Gebiet zwischen den beiden zunächst notierten Wellenlängen wird vollständig absorbiert, dasjenige zwischen den an zweiter und dritter Stelle angegebenen erleidet eine merkliche Absorption. Unterhalb der durch die dritte Zahl bezeichneten Wellenlänge findet keine nachweisbare Schwächung des Spektrums mehr statt.

[3]) Das Zeichen — bedeutet, dass hier keine Absorption vorhanden ist.

zu verschoben, was am deutlichsten bei 1/4 der Ausgangskonzentration zutage tritt.

Die grüne Modifikation der Chromalaunlösung wurde durch Kochen der violetten Lösung hergestellt. Es wurde schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Aufnahme nach ca. 20 Minuten ausgeführt.

Bei den grünen Chromalaunlösungen zeigte es sich, dass das langwellige Ende des Absorptionsstreifens nicht mehr im Gebiete des mittels des Quarzspektrographen zugänglichen Teiles des Spektrums sich befand, sondern erheblich ins sichtbare Gebiet gerückt war, so dass es nur ziemlich roh durch direkte Beobachtung im Vergleichsspektroskop bestimmt wurde. Die so gefundenen Werte sind daher auch in der Tabelle durch Einschliessen in eckige Klammern besonders kenntlich gemacht.

Grüner Chromalaun.

Ausgangskonzentration	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
1/2 der „	von [490 μμ] bis 375·7 μμ	340·3 μμ
1/4 „ „	„ [460 „] „ 385·2 „	298·2 „ (ungeschwächt bis 315·8 μμ[1])
1/8 „ „	—	273·9 „
1/10 „ „	—	272·6 „

Grüner Chromalaun mit 10 Molen H_2SO_4 pro 1 Mol Salz.

Ausgangskonzentration	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
1/2 der „	von - -[2]) bis 374·4 μμ	319·6 μμ
1/4 „ „	„ - - „ 387·2 „	293·7 „
1/8 „ „	—	262·9 „
1/10 „ „	—	259·9 „

Der Schwefelsäurezusatz hat bei der grünen Modifikation des Chromalauns dieselbe Wirkung wie bei der violetten. Hier wird sogar die letzte Absorptionsgrenze noch stärker verschoben. Die grüne Modifikation des Chromalauns verwandelt sich nur äusserst langsam wieder in die violette. Eine erneute Aufnahme der Lösungen zwei Stunden nach der ersten auf derselben Platte, ja selbst eine solche nach fünf Tagen zeigten keine Veränderung, und die sichtbare Farbe war noch nach Wochen die gleiche[3]).

[1]) D. h. völlige Durchlässigkeit bis 315·8 μμ; abgeschwächte Durchlässigkeit bis 298·2 μμ.

[2]) Das Zeichen - - bedeutet, dass die betreffende Absorptionsgrenze nicht genau bestimmt worden ist.

[3]) Siehe auch Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **79**, 1491 (1874): Über die Umwandlungen von grünem in blaues Sulfat.

β. Chromichlorid.

Für die Aufnahmen der grünen Chromchloridlösungen wurde das Kahlbaumsche Präparat verwendet. Aus diesem wurde nach der Vorschrift von Werner[1]) das graublaue Salz hergestellt. Durch quantitative Analyse konnte seine Reinheit nachgewiesen werden.

Cr : 19·65 % (gefunden),

Cr : 19·55 % (berechnet auf die Formel $CrCl_3 + 6$ aq).

Die Lösungen des graublauen Chromchlorids ($CrCl_3 + 6 H_2O$) haben dieselben violetten Färbungen wie die äquivalenten Lösungen des violetten Chromalauns.

Violette Chromchloridlösungen.

Ausgangs-konzentration	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
1/2 der „	von 458·7 $\mu\mu$ bis 364·5 $\mu\mu$	263·0 $\mu\mu$
1/4 „ „	von 433·1 $\mu\mu$ bis 400·0 $\mu\varphi$ bis 385·5 $\mu\mu$	249·3 „
1/8 „ „	—	238·1 „
1/10 „ „	—	238·1 „

Auch die Aufnahmen der Chromchloridlösungen wurden nach Zusatz von Salzsäure wiederholt, und zwar wurde, statt wie von der Schwefelsäure 10 g-Moleküle auf 1 g-Molekül Salz, von der Salzsäure als einer einbasischen Säure im Gegensatz zur zweibasischen Schwefelsäure die doppelte Menge genommen. Es ergab sich für

die violette Lösung von $CrCl_3 + 6$ aq mit 10 . 2 Molen HCl pro 1 Mol Salz.

Ausgangs-konzentration	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
1/2 der „	von 458·5 $\mu\mu$ bis 363·5 $\mu\mu$	273·8 $\mu\mu$ (ungeschwächt 293·9 $\mu\mu$)
1/4 „ „	„ 435·0 „ „ 385·1 „	260·0 „ (ungeschwächt 272·7 $\mu\mu$)
1/8 „ „	—	252·6 $\mu\mu$
1/10 „ „	—	252·6 „

Grünes $CrCl_3 + 6$ aq.

Ausgangs-konzentration	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
1/2 der „	von [510 $\mu\mu$] bis 389·9 $\mu\mu$	320·0 $\mu\mu$
1/4 „ „	„ [490 „] „ 409·1 „	307·6 „
1/8 „ „	—	293·8 „
1/10 „ „	—	293·8 „

Für das langwellige Ende des Absorptionsstreifens des grünen Chromchlorids gilt dasselbe wie für die grüne Chromalaunlösung. Auch hier bedeuten die in eckigen Klammern stehenden Werte die rohe Ergänzung der Beobachtungen im Vergleichsspektroskop. Im

[1]) Siehe Werner u. Gubser, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1591 (1901).

Gegensatz zu den grünen Chromalaunlösungen sind die grünen Chromchloridlösungen sehr unbeständig. Zwar zeigen die sofortigen Aufnahmen bei 0° und die nach etwa einer halben Stunde bei gewöhnlicher Temperatur wiederholten noch keine Differenz (es sind in beiden Fällen die oben angegebenen Werte). Doch schon nach 19 Stunden haben sie sich sowohl dem blossen Auge sichtbar als auch spektral ganz erheblich verändert. Diese Veränderung nahm beständig zu, doch waren noch nach längerer Zeit die grünen Lösungen bezüglich ihres Spektrums nicht vollständig in die violetten übergegangen, wenngleich die äusserliche Färbung keinen Unterschied mehr aufwies.

Grünes $CrCl_3 + 6$ aq mit 10.2 Mol HCl pro 1 Mol Salz (unmittelbar nach der Bereitung der Lösung untersucht).

Ausgangs-konzentration	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
1/2 der „	von — bis 384·3 $\mu\mu$	357·3 $\mu\mu$
1/4 „ „	„ — „ 408·0 „	315·2 „
1/8 „ „	—	298·2 „
1/10 „ „	—	298·2 „

Die Wirkung der Salzsäure bei den Chromchloridlösungen, sowohl bei den violetten wie bei den grünen, ist stärker als die der Schwefelsäure bei den Chromalaunlösungen und ist nach der entgegengesetzten Seite gerichtet.

Das rote sublimierte wasserfreie Chromchlorid konnte nicht untersucht werden, da es in den verschiedensten Lösungsmitteln unlöslich ist. Der Versuch, die Absorption der dünnen Blättchen selbst festzustellen, schlug fehl. Dagegen konnte ein ähnlich gefärbtes Doppelsalz, das Lithiumchloridchromchlorid, das nach Werner und Gubser[1]) gar kein elektrolytisch abgespaltenes Chlor enthält und der Formel:

$$\left(Cr \begin{matrix} \overline{\overline{Cl_5}} \\ H_2O \end{matrix}\right) \overset{++}{Li_2} + 4\,\mathrm{aq}$$

entspricht, in Lösung untersucht werden. Es wurde nach der Vorschrift von Werner und Gubser[1]) hergestellt. Das Salz zeigt sich in der Tat, wie die Autoren angeben, äusserst hygroskopisch und bei Gegenwart der geringsten Spur von Wasser unbeständig. Selbst die eiskalte, rosagefärbte Lösung wird sehr schnell bräunlich und dann grünlich. Eine kürzere Belichtungszeit, während der die Lösung noch unverändert blieb, konnte nicht angewendet werden, da dabei zu wenig auf der photographischen Platte sichtbar wurde. Hingegen erwies es

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1603 (1901).

sich als zweckmässig[1]), die Lösung des roten Salzes in eiskalt gesättigter Salzsäure vorzunehmen. Eine solche Lösung hielt sich eine ganze Zeitlang rötlich mit einem geringen Stich ins Bräunliche; doch war bei den eiskalten Lösungen mit dem Übelstand zu kämpfen, dass die Absorptionsgefässe öfters beschlugen und infolgedessen undurchsichtig wurden. Ferner musste auch wegen der ausserordentlichen Hygroskopizität die Abwägung der Substanzmenge so beschleunigt werden, dass eine grosse Genauigkeit dabei nicht einzuhalten war. Jede Konzentration musste direkt hergestellt werden, um Zeitverluste bei Vornahme der Verdünnung zu vermeiden. Die in der folgenden Tabelle angegebenen Zahlenwerte können nach alledem nicht auf den Grad von Genauigkeit Anspruch erheben wie die übrigen und nur als ungefähre Angaben gelten, da auch keine übereinstimmenden Werte bei der gleichen Konzentration erhalten werden konnten.

Rotes Lithiumchloridchromchloriddoppelsalz in ganz konzentrierter Salzsäure.

Ausgangskonzentration	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
$^1/_4$ der „	von [545 $\mu\mu$] bis 427·2 $\mu\mu$	372·0 $\mu\mu$
	„ - - „ 444·7 „	360·5 „
$^1/_8$ „ „	„ [530 „] „ 446·7 „	344·9 „

In der Tabelle sind nur die Werte für die ganz frisch untersuchten Lösungen aufgenommen.

γ. Chromibromid.

Für die Aufnahmen der grünen Chrombromidlösungen wurde das Kahlbaumsche Präparat verwendet. Aus diesem wurde nach der Vorschrift von Werner[2]) das graublaue Salz hergestellt und der Chromgehalt quantitativ bestimmt.

Cr : 12·85 % (gefunden),

Cr : 13·04 % (berechnet auf $CrBr_3 + 6$ aq).

Die violette Farbe der Lösungen des graublauen Chrombromids stimmt wieder mit der des graublauen Chromchlorids und des gewöhnlichen Chromalauns überein. Die grünen Chrombromidlösungen zeigen noch in weit höherm Masse als die grünen Chromchloridlösungen die Neigung, in die violette Modifikation überzugehen[3]). Der schnellern äusserlich sichtbaren Verwandlung der Farbe entsprach auch eine im Verhältnis zum Chromchlorid vollständigere Umwandlung des Absorp-

[1]) Siehe weiter unten S. 348.

[2]) Werner u. Gubser, Lieb. Ann. **322**, 340 (1902).

[3]) Siehe Weinland u. Koch, Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 328 (1904).

tionsspektrums des grünen in das des violetten Salzes. Bei der Untersuchung der grünen Chrombromidlösungen tat also ganz besondere Eile not. Doch mögen vielleicht die Absorptionswerte durch diese Veränderung schon etwas beeinflusst sein.

Violette Chrombromidlösungen.

Ausgangs-konzentration	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
1/2 der „	von 462·9 $\mu\mu$ bis 364·6 $\mu\mu$	298·6 $\mu\mu$
1/4 „ „	von 430·8 $\mu\mu$ bis 399·5 $\mu\mu$ bis 387·0 $\mu\mu$	273·8 „
1/8 „ „	—	258·4 „
1/10 „ „	—	252·6 „

Grüne Chrombromidlösungen.

Ausgangs-konzentration	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
1/2 der „	alles absorbiert in diesem Gebiet	
1/4 „ „	von [*470* $\mu\mu$][1]) bis 383·1 $\mu\mu$	341·0 $\mu\mu$
1/8 „ „	—	321·2 „
1/10 „ „	—	320·0 „

δ. Chrominitrat.

Die Lösung des festen Salzes (von Kahlbaum bezogen) ist violett wie die des Chromalauns. Aus dieser violetten Lösung die grüne Modifikation zu erhalten, gelang selbst durch anhaltendes Kochen nur vorübergehend. Die grüne Farbe, wenn überhaupt zu sehen, verschwindet sofort wieder beim Abkühlen. Es musste deshalb auf die Untersuchung eines grünen Salzes hier verzichtet werden.

$Cr(NO_3)_3 + 9H_2O$.

Ausgangs-konzentration	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
1/2 der „	von 458·7 $\mu\mu$ bis 361·8 $\mu\mu$	339·4 $\mu\mu$
1/4 „ „	von 428·5 $\mu\mu$ bis 399·5 $\mu\mu$ bis 385·1 $\mu\mu$	259·9 „
	2. Absorptionsstreifen: v. 330·6 $\mu\mu$ bis 275·0 $\mu\mu$	
1/8 „ „	— —	253·4 „
	2. Absorptionsstreifen: v. 321·7 $\mu\mu$ bis 280·1 $\mu\mu$	
1/10 „ „	— —	252·5 „

Auf die salpetersauren Chromnitratlösungen wurde wegen der starken Eigenabsorption der Salpetersäure in dem in Betracht kommenden Spektralgebiete verzichtet.

---

[1]) Die schrägstehenden Zahlen bedeuten durchweg die im Gitterspektrographen gefundenen Absorptionswerte.

b. Eisensalze.

α. Eisenalaun.

Es wurde das Kahlbaumsche Präparat:

$$(NH_4)Fe(SO_4)_2 + 12 H_2O$$

benutzt und die Ausgangskonzentration, von diesem Salze 19·31 g in 100 ccm Lösung, hergestellt. Die so erhaltene, wie stets mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur hergestellte Lösung ist ziemlich dunkelrot. Wird sie erhitzt, so wird die Färbung noch dunkler, fügt man etwas Säure hinzu, so hellt sich die Flüssigkeit erheblich auf.

Die bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten neutralen[1]) Eisenalaunlösungen ergaben folgendes.

Ausgangskonzentration	Absorptionsgrenze
$^1/_2$ der "	430·4 $\mu\mu$
$^1/_{10}$ " "	402·5 "
$^1/_{42}$ " "	388·5 "

Entgegen dem bei den Chromsalzlösungen konstatierten Verhalten haben wir es bei den Eisensalzlösungen nicht mit einem Absorptionsstreifen, sondern nur mit einer einseitigen nach dem langwelligen Ende zu begrenzten Absorption zu tun. Die nächste Reihe zeigt einen Versuch mit einem geringen Schwefelsäurezusatz, der die sichtbare Farbe der Lösung erheblich aufhellt:

$NH_4Fe(SO_4)_2 + 12 H_2O$ mit 1·87 Molen H_2SO_4 pro 1 Mol Salz.

Ausgangskonzentration	Absorptionsgrenze 423·8 $\mu\mu$
$^1/_2$ der "	*414·3* $\mu\mu$
$^1/_4$ " "	403·9 "
$^1/_8$ " "	397·9 "
$^1/_{10}$ " "	*396·5* "
$^1/_{16}$ " "	388·6 "
$^1/_{32}$ " "	381·5 "
$^1/_{42}$ " "	*377·7* "
$^1/_{64}$ " "	368·7 "
$^1/_{128}$ " "	357·1 "

Sukzessive wurden nun noch weitere Mengen Schwefelsäure zugefügt und zu immer weitern Verdünnungen übergegangen. Hierbei zeigt sich auch ein grosser Unterschied gegen die Chromisalzlösungen, bei denen schon bei verhältnismässig starker Konzentration die Grenze ihrer Absorption erreicht ist.

[1]) Neutral ist nur in dem Sinne gebraucht, dass kein Zusatz von freier Säure dabei gemacht ist. Bekanntlich reagieren ja schon die wässerigen Eisensalzlösungen sauer.

Ausgangs-konzentration	Absorptionsgrenze der $NH_4Fe(SO_4)_2$-Lösung mit 5 Mol. H_2SO_4	mit 10 Mol. H_2SO_4	abgeschwächt
$^1/_2$ der „	417·0 μμ	417·3 μμ	
$^1/_{10}$ „ „	397·0 „	397·0 „	
$^1/_{42}$ „ „	376·5 „	376·5 „	
$^1/_{100}$ „ „	—	357·3 „ 363·6 „	
$^1/_{200}$ „ „	—	352·0 „ 354·7 „	
$^1/_{400}$ „ „	—	339·1 „ 294·2 „ 343·4 „	(274·0 μμ) (273·8 „) (324·5 „) (273·7 „)
$^1/_{800}$ „ „	—	249·1 „	
$^1/_{1000}$ „ „	249·3 „	248·6 „ 248·8 „	
$^1/_{2000}$ „ „	234·4 „	—	
$^1/_{4000}$ „ „	233·0 „ [1])	—	
$^1/_{8000}$ „ „	231·7 „ [2])	—	
$^1/_{10000}$ „ „	desgl.	—	

Die vielfach wiederholten Aufnahmen der $^1/_{100}$- bis $^1/_{400}$-Konzentrationen zeigen namentlich für die $^1/_{400}$-Lösung sehr schwankende Absorptionswerte. Das liegt vielleicht an der Ungleichmässigkeit gerade dieses Teiles des Eisenspektrums.

Zur Prüfung des Beerschen[3]) Gesetzes wurden Lösungen verschiedener Konzentration bei verschiedener Schichtlänge untersucht:

$NH_4Fe(SO_4)_2$-Lösungen mit 10 Molen H_2SO_4 pro 1 Mol Salz.

	Absorptionsgrenze
$^1/_{100}$ der Ausgangskonzentration in 1 cm Schicht	363·6 μπ
$^1/_{1000}$ „ „ „ 10 „ „	357·0 „
$^1/_{1000}$ „ „ „ 1 „ „	248·8 „
$^1/_{10000}$ „ „ „ 10 „ „	238·0 „
$^1/_{1000}$ „ „ „ 1 „ „ [4]) mit 5000 Molen H_2SO_4 pro 1 Mol Salz	249·3 „ 249·2 „
$^1/_{10000}$ der Ausgangskonzentration in 10 cm Schicht mit 5000 Molen H_2SO_4 pro 1 Mol Salz	249·2 „
$^1/_{10000}$ der Ausgangskonzentration in 10 cm Schicht [4]) mit 50000 Molen H_2SO_4 pro 1 Mol Salz.	249·3 „

[1]) Andeutung einer effektiven Absorption.

[2]) Keine merkliche Absorption mehr.

[3]) Dasselbe betrifft bekanntlich die Äquivalenz der Schichtdicke und Konzentration bezüglich der Absorption.

[4]) Dies ist pro ccm die gleiche Menge Säure, wie sie bei $^1/_2$ der Ausgangskonzentration mit 10 Molen H_2SO_4 pro 1 Mol Salz in 1 ccm enthalten ist.

β. Ferrinitrat. $Fe(NO_3)_3 + 9H_2O$.

Durch eine quantitative Eisenbestimmung wurde das Salz als der Formel entsprechend identifiziert.

Fe : 13·65 % (gefunden),

Fe : 13·83 % (berechnet auf $Fe[NO_3]_3 + 9H_2O$).

Die Ausgangskonzentration wurde aus 16·40 g Eisennitrat in 100 ccm Lösung hergestellt. Die Färbung ist ähnlich der der entsprechenden Eisenalaunlösung. Auch hier wirkt ein ganz geringer Säurezusatz aufhellend, und zwar noch weit stärker als beim Sulfat.

Ferrinitratlösung

Ausgangskonzentration	ohne HNO_3	mit 5.2 Mol HNO_3 pro 1 Mol Salz	
	Absorptionsgrenze		
1/2 der „	421·9 μμ	357·3 μμ	
		356·6 „	
1/10 „ „	397·6 „	342·6 „	
		343·0 „	
1/42 „ „	373·8 „	330·6 „	
		333·0 „	
1/100 „ „	—	321·8 „	321·8 μμ
			343·0 „
1/200 „ „	—	298·6 „	316·6 „
			319·8 „
1/400 „ „	—	273·9 „	273·8 „
1/800 „ „	—	248·3 „	
1/1000 „ „	—	248·8 „	248·2 „
		248·9 „	

Für 1/100 bis 1/400 Lösung gilt das oben beim Eisenalaun Bemerkte.

Ferrinitratlösung mit 10.2 Molen HNO_3 pro 1 Mol Salz.

Ausgangskonzentration	Absorptionsgrenze	
1/2 der „	357·3 μμ	360·2 μμ
1/10 „ „	337·9 „	338·8 „
1/42 „ „	320·3 „	321·0 „

Bei Deutung der Versuche über das Eisennitrat ist auf die Eigenabsorption des NO_3-Ions Rücksicht zu nehmen.

Versuche mit verschiedener Schichtlänge.

Ferrinitratlösung mit 5.2 Molen HNO_3 pro 1 Mol Salz.

Ausgangskonzentration		Absorptionsgrenze
1/100 der „	in 1 cm Schicht	343·0 μμ
1/1000 „ „	„ 10 „ „	357·0 „

Ferrinitratlösung.

Ausgangskonzentration								Absorptionsgrenze
1/1000 der	„	mit	5.2 Molen HNO_3 pro 1 Mol Salz	in 1 cm		Schicht	248·8 $\mu\mu$	
1/10000 „	„	„	5.2 „ „	„ 10 „		„	238·0 „	
1/1000 „	„	„	25.2 „ „	„ 1 „		„	259·8 „	
1/10000 „	„	„	25.2 „ „	„ 10 „		„	248·9 „	
1/10000 „	„	„	250.2 „ „	„ 10 „		„	259·8 „	
1/1000 „	„	„	5000.2 „ „	„ 1 „		„	332·9 „ [1]	
1/10000 „	„	„	50000.2 „ „	„ 10 „		„	343·8 „ [1]	

γ. Eisenchlorid.

Es wurde zunächst das kristallisierte Salz „Marke Kahlbaum“ benutzt. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Eisengehaltes ergab, dass das Salz der Formel $FeCl_3 + 6H_2O$ entsprach.

Fe: 20·47 % (gefunden),

Fe: 20·67 % (berechnet auf $FeCl_3 + 6$ aq).

Danach wurde die zur Ausgangskonzentration erforderliche Menge = 10·93 g zu 100 ccm aufgelöst. Die Farbe ist gelblicher als die der bisher erwähnten Eisensalzlösungen. Der Zusatz von 5.2 Molen HCl bewirkt zunächst eine geringe Aufhellung, während ein stärkerer Säurezusatz von 10.2 Molen HCl die intensive Gelbfärbung wieder vertieft.

Ferrichloridlösung ohne Salzsäurezusatz.

Ausgangskonzentration		Absorptionsgrenze
1/2 der	„	457·9 $\mu\mu$
1/10 „	„	404·8 „
1/42 „	„	380·8 „

Ferrichloridlösung

Ausgangskonzentration		mit 5.2 Molen HCl pro 1 Mol Salz		mit 10.2 Molen HCl pro 1 Mol Salz
		Absorptionsgrenze		
1/2 der	„	[490 $\mu\mu$]		[510 $\mu\mu$]
1/10 „	„	420·3 „		430·0 „
1/42 „	„	381·7 „		389·8 „
1/100 „	„	358·0 „	361·1 $\mu\mu$	358·4 „
1/200 „	„	294·3 „		
1/400 „	„	273·7 „		
1/800 „	„	249·2 „		
1/1000 „	„	249·5 „		248·9 „
		einzelne Linien noch durchgelassen bis 240·1 $\mu\mu$		desgl. 238·1 $\mu\mu$

[1]) Sicherlich bedingt durch die Eigenabsorption der Salpetersäure.

Versuche mit verschiedener Schichtlänge.

$FeCl_3$-Lösung.

Ausgangskonzentration								Absorptionsgrenze
1/100	der	„	mit	5.2 Molen	HCl[1])	in 1 cm	Schicht	358·0 $\mu\mu$
1/1000	„	„	„	5.2	„	„ 10 „	„	356·2 „
1/1000	„	„	„	5.2	„	„ 1 „	„	249·5 „ (abgeschwächt 240·1 $\mu\mu$)
1/10000	„	„	„	5.2	„	„ 10 „	„	234·0 „
1/1000	„	„	„	25.2	„	„ 1 „	„	249·5 „
1/10000	„	„	„	25.2	„	„ 10 „	„	234·4 „
1/10000	„	„	„	250.2	„	„ 10 „	„	249·5 „
1/1000	„	„	„	5000.2	„	„ 1 „	„	{ 258·9 „ / 258·9 „
1/10000	„	„	„	5000.2	„	„ 10 „	„	260·0 „
1/10000	„	„	„	50000.2	„	„ 10 „	„	260·0 „

δ. Ferrifluorid.

Das Ferrifluorid ist in Wasser und den andern üblichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Nur in Fluorwasserstoffsäure löst es sich leicht. Es wurde daher die berechnete Menge Ferrifluorid in einer Platinschale mit so viel Fluorwasserstoffsäure unter Erwärmen versetzt, als gerade zur Auflösung des Salzes notwendig war, und darauf mit Wasser verdünnt. So konnte die Lösung in Glasgefässe zur genauen Volumenauffüllung und darauf auch in die Quarzabsorptionsgefässe gebracht werden, ohne dass dieselben von der geringen Menge der in der Lösung enthaltenen Fluorwasserstoffsäure bei schnellem Arbeiten angegriffen wurden.

Auf genaue Mengenbestimmung der zugesetzten Fluorwasserstoffsäure wurde verzichtet.

Ferrifluoridlösung.

			Absorptionsgrenze	
1/2	der Ausgangskonzentration		273·0 $\mu\mu$,	272·4 $\mu\mu$
1/4	„	„	270·3 „	269·8 „
1/10	„	„	258·4 „	
1/100	„	„	244·8 „	

Ausser diesem wurde das Natriumferrifluoriddoppelsalz untersucht. Nach der Vorschrift von Nicklès[2]) wurde eine konzentrierte Ferrichloridlösung (37·3 g krist. Ferrichlorid „Marke Kahlbaum“ in 100 ccm Lösung) aus einer Bürette in eine konzentrierte Natriumfluoridlösung eingetragen, wobei erst ein weisser Niederschlag entstand, der sich aber

[1]) pro 1 Mol Salz.

[2]) Journ. Pharm. [4] **10**, 14.

im Überschuss des Fällungsmittels wieder auflöste. Der Punkt, wo die völlige Auflösung gerade eintritt, wurde genau titriert, eher noch eine leichte Trübung, die kurz vor der Aufnahme abfiltriert wurde, gelassen. Man war so sicher, dass kein Ferrichlorid in der Lösung vorhanden war, das nicht mit dem Natriumfluorid in Reaktion getreten war. Nach der verbrauchten Menge Ferrichloridlösung wurde die vorhandene Menge Eisen berechnet und durch Verdünnen die stets eingehaltenen Konzentrationen hergestellt. Die Lösungen verändern sich schnell, trüben sich immer mehr und scheiden gelblichweisse Niederschläge ab. Auf dieselbe Art wurden auch Lösungen mit Eisenalaun statt Eisenchlorid hergestellt. Dabei zeigt sich, dass der Ersatz des Ferrichlorids durch Ferriammoniumsulfat keinen wesentlichen Einfluss auf die Absorption ausübt. Um den Einfluss freier Säure hierbei feststellen zu können, wurden auch Lösungen untersucht, die mit Hilfe von Eisenalaunlösung, die einen gewissen Schwefelsäuregehalt hatte, bereitet worden waren.

Natriumferrifluoriddoppelsalz.

	aus Ferrichlorid und NaF	aus Eisenalaun und NaF ohne H_2SO_4	aus Eisenalaun und NaF mit H_2SO_4
		Absorptionsgrenze	
$^1/_2$ Konzentration	373·5 $\mu\mu$, 373·1 $\mu\mu$	372·1 $\mu\mu$	372·2 $\mu\mu$
$^1/_4$ „	356·7 $\mu\mu$		
$^1/_{10}$ „	321·6 „	344·2 „	344·2 „
$^1/_{42}$ „	263·1 „		
$^1/_{100}$ „	258·7 „	259·7 „	259·7 „
$^1/_{1000}$ „	237·8 „		

Der Säurezusatz bedingte, wie man sieht, keine Veränderung.

ε. Alkalische Eisensalzlösungen mit Zusätzen organischer Hydroxylverbindungen.

Es wurden Lösungen durch Vermischen von wässerigem Eisenammoniumalaun, Natronlauge und organischen Hydroxylkörpern wie Glycerin bereitet, deren Konzentrationen so gewählt waren, dass sie einen Vergleich mit Byks analogen Versuchen beim Kupfer gestatteten.

7·37 g[1]) Glycerin wurden zu 60 ccm, 32·05 g Natriumhydrat zu 100 ccm wässeriger Lösung, 19·31 g $NH_4Fe(SO_4)_2$ (entsprechend 10 g $CuSO_4 + 5H_2O$) zu 100 ccm gelöst. Diese Lösungen werden als a_1, b_1, c_1 bezeichnet. Von jeder derselben wurde ein Raumteil mit vier Raumteilen destillierten Wassers verdünnt; man erhält so die Lösungen a_2, b_2, c_2. Ausserdem wurde von jeder der drei ursprünglichen Lösungen ein Volumen mit 20 Volumina Wasser versetzt, was die Flüssig-

[1]) Byk, loc. cit. S. 33.

keiten a_3, b_3, c_3 ergab. Durch geeignete Vermischung dieser Normalkonzentrationen gelangt man, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, zu den Konzentrationen C_1, C_2, ... C_6, die unmittelbar nach ihrer Herstellung untersucht wurden.

Auf 1 g-Atom *Fe*:	2 Mole Glycerin 8 „ Alkali	10 Mole Glycerin 40 „ Alkali	42 Mole Glycerin 168 „ Alkali
	Absolutgehalt: 1 g-Atom *Fe* in		
4·99 Liter	6 ccm a_1 + 4 ccm b_1 + 10 ccm c_1 (Konzentration 1 = C_1)	—	—
	Absolutgehalt: 1 g-Atom *Fe* in		
24·95 „	6 ccm a_2 + 4 ccm b_2 + 10 ccm c_2 (Konzentration 2 = C_2)	6 ccm a_1 + 4 ccm b_1 + 10 ccm c_2 (Konzentration 4 = C_4)	—
	Absolutgehalt: 1 g-Atom *Fe* in		
104·8 „	6 ccm a_3 + 4 ccm b_3 + 10 ccm c_3 (Konzentration 3 = C_4)	6 ccm a_1 + 4 ccm b_1 + 10 ccm c_2 + 64 ccm H_2O (Konzentration 5 = C_5)	6 ccm a_1 + 4 ccm b_1 + 10 ccm c_3 (Konzentration 6 = C_6)

Die Eisenlösungen der verschiedenen organischen Verbindungen zeigen mit geringen Abweichungen untereinander von der stärksten Konzentration C_1 bis zur schwächsten C_6 einen Übergang der Färbung von Dunkelrot, Gelbbraun bis Hellgelb. Als erste wurden Eisenglycerinlösungen untersucht. Im Gegensatz zu den Kupferlösungen vermag ein Teil der Flüssigkeiten nicht auf Zusatz von Alkali die Gesamtmenge des Eisens in Lösung zu halten; es fällt in bräunlichen Flöckchen als Eisenhydroxyd aus, so bei Konzentration C_2 und C_3, nach ganz kurzer Zeit auch bei C_5. Bei den übrigen bewirkt der Alkalizusatz nur ein Dunklerwerden der Farbe. Bis auf C_6, dessen Absorptionsgrenzwert 392·4 $\mu\mu$, 389·4 $\mu\mu$ beträgt, absorbieren die noch verbleibenden Konzentrationen den ganzen ultravioletten Teil des Spektrums, die konzentriertesten sogar auch bei direkter Beobachtung im Vergleichsspektroskop das sichtbare Gebiet. Für C_4 wurden hierbei ca. 515 $\mu\mu$, für C_5 ca. 505 $\mu\mu$ beobachtet.

Von den Eisenmannitlösungen blieben alle Konzentrationen klar. C_1 war weniger dunkelrot als grünlichbraungelb gefärbt, während C_2 und C_3 mehr rötlichbraun waren. C_4 ergab den Absorptionsgrenzwert 427·8 $\mu\mu$, C_5 402·0 $\mu\mu$, C_6 398·6 $\mu\mu$, 397·5 $\mu\mu$, während für C_1 ca. 500 $\mu\mu$,

C_2 ca. 590 $\mu\mu$, C_3 ca. 545 $\mu\mu$ im Vergleichsspektroskop beobachtet wurde.

Da Mannit bezüglich der in Reaktion tretenden OH-Gruppen der doppelten molekularen Menge Glycerin entspricht, wurden auch Lösungen untersucht, die statt der berechneten einfachen die doppelte Menge Glycerin enthielten. Es wurden hier nur Absorptionsgrenzwerte für C_4^{II}: 422·2 $\mu\mu$ und C_6^{II}: 384·9 $\mu\mu$, 389·0 $\mu\mu$ gefunden. Es lag nahe, anzunehmen, dass die verhältnismässig grössere Menge Glycerin leichter das Eisen in Lösung halten würde, weshalb auch Lösungen mit dem sechsfachen Glyceringehalt, bei denen tatsächlich alle Konzentrationen haltbar waren, zur Untersuchung gelangten.

Eisen-Glycerinlösungen (sechsfach in bezug auf Glycerin).

Absorptionsgrenze	Im Vergleichspektroskop Absorptionsgrenze
C_6^{VI}: 392·3 $\mu\mu$, 391·6 $\mu\mu$	C_3^{VI}: [525 $\mu\mu$]
C_5^{VI}: 423·0 „	C_2^{VI}: [595 „]
C_4^{VI}: 407·1 „	C_1^{VI}: [610 „]

Bei Untersuchung von Eisen-Weinsäurelösungen wurde zur Auflösung der Weinsäure von vornherein die zur Absättigung der beiden Carboxylgruppen nötige Menge Natronlauge zugefügt, um mit den andern vergleichbare Alkalikonzentrationen zu erhalten.

Absorptionsgrenze der Eisen-Weinsäurelösungen.

C_4: 422·3 $\mu\mu$
C_5: 399·5 „
C_6: 399·5 „

Eingehende Vergleiche mit den analogen kupferhaltigen Lösungen lassen sich nicht anstellen, da der grösste Teil der untersuchten Eisensalzlösungen das ultraviolette Gebiet vollständig absorbiert und auch eine Reihe von ihnen nicht klar bleibt.

ζ) Ferrosalze.

Zunächst wurde ein Versuch mit Ferroammoniumsulfatlösungen in den Konzentrationen[1]) $^1/_2 \ldots ^1/_{128}$ gemacht. Die Lösungen, obzwar sie zweimal durch ein doppeltes Filter gegossen waren, trübten sich während der Untersuchungen wieder. Auch ein Zusatz von Schwefelsäure brachte die Trübung nicht zum Verschwinden. Die Aufnahmen wurden daher nicht ausgemessen und nun Ferrosulfat- und -chloridlösungen, die durch Auflösen von reinem Eisen (Blumendraht) in der betreffenden Säure

[1]) Es sind dies wieder die S. 325 definierten Konzentrationen.

hergestellt worden waren, untersucht. Die Lösung wurde in einem geschlossenen Kölbchen mit Bunsenventil vorgenommen und möglichst schnell gearbeitet, um Oxydation zu vermeiden. Zur Bereitung von $^1/_2$ der Ausgangskonzentration wurden 1·119 g Eisendraht mit ca. 10 Molen H_2SO_4 pro 1 Mol Eisen zu 100 ccm aufgelöst und folgendes gefunden:

Ferrosulfatlösungen mit 10 Molen H_2SO_4 pro 1 Mol Salz.

	Absorptionsgrenze	
$^1/_2$ der Ausgangskonzentration	260·0 $\mu\mu$,	259·9 $\mu\mu$
$^1/_4$ „ „	252·6 „	251·1 „
$^1/_{10}$ „ „	233·6 „	233·7 „
$^1/_{42}$ „ „	232·8 „	(keine Absorption mehr).

Um zu erkennen, ob die Absorptionen vielleicht durch vorhandenes Ferrisalz bedingt wären, stellte man unmittelbar nach jeder Aufnahme die Rhodanprobe an (2 ccm der Ferrosulfatlösung versetzt mit 2 ccm Rhodankaliumlösung). Man verglich die dadurch entstandene Rötung mit dem von 2 ccm Rhodankalium- und 2 ccm Ferriammoniumsulfatlösung wechselnder Konzentration erzeugten Farbton. Es zeigte sich, dass die Rötung der $^1/_2$-Ferrosulfatlösung (mit dem Absorptionsgrenzwert 260 $\mu\mu$) zwischen der der $^1/_{4000}$- und $^1/_{8000}$-Ferriammoniumsulfatlösungen mit absolut gleichem Schwefelsäuregehalt liegt, während die Rötung der $^1/_4$-, $^1/_{10}$-, $^1/_{42}$-Ferrosulfatlösungen der der $^1/_{16000}$- und geringern Ferriammoniumsulfatlösungen entspricht. Die Absorptionsgrenzwerte aller dieser Ferriammoniumsulfatlösungen liegen unter 233 $\mu\mu$. Da dieser Übereinstimmung der Rhodanfärbungen nicht die der Absorptionen entspricht, ist erwiesen, dass die Ultraviolettabsorption der Ferrosalze nicht durch Beimengung von Ferrisalzen bedingt ist.

Ferrochloridlösungen.

Diese oxydieren sich ausserordentlich leicht zu Ferrichlorid. Es wurde daher die etwa doppelte Menge Eisendraht abgewogen und nur ungefähr die Lösung der Hälfte davon abgewartet und benutzt. Durch eine nachträgliche gravimetrische Eisenbestimmung wurde die genaue Konzentration der untersuchten Lösungen ermittelt. Es zeigte sich, dass sie etwas zu konzentriert waren. Die den Lösungen: $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_{10}$, $^1/_{42}$ entsprechenden Absorptionswerte wurden daher graphisch interpoliert. Es ergab sich dabei folgendes:

$FeCl_2$-Lösungen mit ca. 10 . 2 Molen HCl.

	Absorptionsgrenze	(interpolierte Werte)
Etwas konzentrierter als $^1/_2$ der Ausgangskonzentration	278·9 $\mu\mu$,	$^1/_2$ = 273·5 $\mu\mu$
„ „ „ $^1/_4$ „ „	269·0 „	$^1/_4$ = 256·6 „
„ „ „ $^1/_{10}$ „ „	237·7 „	$^1/_{10}$ = 235·1 „
„ „ „ $^1/_{42}$ „ „	232·6 „	$^1/_{42}$ = 232·2 „

Der Vergleich der Rhodanfärbung dieser Ferrochloridlösungen mit denen der verdünnten Ferrichloridlösungen wurde in derselben Weise gemacht wie bei den Ferrosulfatlösungen. Er führte zu denselben Ergebnissen wie für die Ferrosulfatlösungen.

Gesetzmässigkeiten in den Absorptionsverhältnissen.

a. Chromisalze.

I. Gleichartiges Verhalten aller ionisierten Lösungen im Gegensatz zu der Verschiedenheit der Komplexe untereinander.

Nach Werner und Gubser[1]) und Weinland und Krebs[2]) haben wir es bei der violetten Modifikation der verschiedenen Chromisalzlösungen mit ionisierten Lösungen zu tun, die, soweit das Anion ungefärbt ist, nach Ostwald alle die gleichen Absorptionsverhältnisse zeigen sollen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, waren verschiedene violette Chromisalzlösungen von äquimolekularem Gehalt in bezug auf ihre Absorptionsspektra im Ultravioletten untersucht worden. Stellen wir die Daten bezüglich der neutralen Salze zusammen, und zwar zunächst für die stärksten = $^1/_2$ der Ausgangskonzentrationen:

	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
Chromalaunlösung von	461·5 $\mu\mu$ bis 364·6 $\mu\mu$	260·0 $\mu\mu$
„ „	462·9 „ „ 364·7 „	260·0 „
Chromchloridlösung „	458·7 „ „ 364·5 „	263·0 „
Chrombromidlösung „	462·9 „ „ 364·6 „	298·6 „
Chromnitratlösung „	458·7 „ „ 361·8 „	[339·4 „]

so zeigt sich hiernach in der Tat eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung der Absorptionen der verschiedenen Salze. Im besondern ist der Absorptionsstreifen von ca. 460 $\mu\mu$ bis ca. 364 $\mu\mu$ wegen seiner Konstanz als ein dem Chromiion zukommender anzusprechen. Aber auch die aus dem äussersten Ultraviolett kommende einseitige Absorption stimmt beim Chromalaun und Chromchlorid ziemlich gut überein und dürfte daher als Absorption des Ions anzusehen sein. Die Abweichung beim Chromnitrat erklärt sich aus der Eigenabsorption der Salpetersäure[3]), die sich bei allen Nitraten findet[4]). Bei zunehmender

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1582 (1901).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 162 (1906).

[3]) Siehe Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. III, Salpetersäure: Absorptionsband von ca. 330 $\mu\mu$ — 274 $\mu\mu$, vollständige Absorption von 255 $\mu\mu$ an. Eigene Versuche mit konzentrierter Salpetersäure ergaben Absorption von 339·2 $\mu\mu$ an.

[4]) Über die Abweichungen beim Chrombromid siehe weiter unten.

Verdünnung wird naturgemäss der Absorptionsstreifen schmaler, um schon bei $^1/_8$ Verdünnung ganz zu verschwinden. Die einseitige Absorption rückt ebenfalls immer weiter ins äusserste Ultraviolett zurück. Aber die Übereinstimmung bleibt im selben Masse bei den verschiedenen Salzen bestehen.

Konzentration	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
$^1/_4$-Chromalaunlösung	von 432·0 μμ bis 399·5 μμ bis 386·5 μμ	245·9 μμ
$^1/_4$-Chromchloridlösung	„ 433·1 „ „ 400·0 „ „ 385·5 „	249·3 „
$^1/_4$-Chrombromidlösung	„ 430·8 „ „ 399·5 „ „ 387·0 „	273·8 „
$^1/_4$-Chromnitratlösung	„ 428·5 „ „ 399·5 „ „ 385·1 „	259·9 „
	2. Absorptionsstreifen von 330·6 μμ bis 275·0 μμ der Salpetersäure zukommend.	
$^1/_8$-Chromalaunlösung	—	237·9 μμ
$^1/_{10}$- „	—	233·3 „
$^1/_{10}$- „	—	232·9 „
$^1/_8$-Chromchloridlösung	—	238·1 „
$^1/_{10}$- „	—	238·1 „
$^1/_8$-Chrombromidlösung	—	258·4 „
$^1/_{10}$- „	—	252·6 „
$^1/_8$-Chromnitratlösung	—	253·4 „
	2. Absorptionsstreifen von 321·7 μμ bis 280·1 μμ der Salpetersäure zukommend.	
$^1/_{10}$-Chromnitratlösung	—	252·5 „

Es handelt sich noch um Erklärung der Abweichung der letzten Absorptionsgrenze des violetten Bromids von den übereinstimmenden des Chlorids und Sulfats.

Wie schon bemerkt, ist die Absorptionsbande der violetten Lösungen gegen Verdünnung sehr wenig beständig im Verhältnis zur einseitigen Absorption vom Ultravioletten her. Dasselbe gilt auch für die grünen Chromisalzlösungen. Während bei $^1/_8$ Konzentration stets von der Absorptionsbande nichts mehr zu bemerken ist, ist wenigstens bei der grünen Lösung die einseitige Absorption noch ausserordentlich stark (321 μμ beim grünen Chrombromid). Nun enthalten die violetten Lösungen stets auch einen gewissen Anteil des grünen Salzes, dessen Konzentration hier natürlich nur eine geringe ist. Es erscheint also begreiflich, dass sich hier zwar noch die einseitige Absorption des grünen Salzes bemerklich macht, nicht mehr aber dessen Absorptionsbande. Da nun die einseitige Absorption des grünen Chrombromids bei gleicher Konzentration beträchtlich weiter nach dem Sichtbaren vorgeschoben ist als diejenige des violetten Salzes (60—70 μμ), so kann

jene trotz verminderter Konzentration diese immer noch überdecken und so gegenüber der normalen einseitigen Grenze des Chromiions, wie sie aus den übereinstimmenden Versuchen am Chlorid und Sulfat hervorgeht, vorgeschoben erscheinen. Dass man es beim Sulfat und Chlorid mit der normalen Absorption des Chromiions an dieser Stelle des Spektrums zu tun hat, wird ausser durch deren Übereinstimmung auch durch Betrachtung der quantitativen Verhältnisse wahrscheinlich. Der Unterschied für die Konzentration $^1/_8$ zwischen grünem und violettem Salz ist beim Bromid $321 - 258 = 63\,\mu\mu$. Das wäre also nach der entwickelten Anschauung der Betrag, um welchen infolge der verringerten Konzentration der Lösung an Komplexverbindung deren Absorption nach Ultraviolett hinausgerückt ist. Nehmen wir etwa bei den violetten Sulfat- und Chloridlösungen eine ungefähr gleiche Konzentration an grünem Salz an, so würde bei $^1/_8$ Chloridlösung die Absorptionsgrenze der grünen Lösung $= 294\,\mu\mu$ um ca. $63\,\mu\mu$ verrückt, ca. $230\,\mu\mu$ ergeben bei $^1/_8$ Sulfatlösung $(274 - 63\,\mu\mu) =$ ca. $210\,\mu\mu$; d. h. die vorhandene Menge des grünen Salzes in der violetten Lösung könnte die bei $238\,\mu\mu$ liegende Absorption des Chromiions nicht mehr beeinflussen. Das für die $^1/_8$-Lösungen Gezeigte gilt auch für die Lösungen der übrigen Konzentrationen.

II. Komplexe bathochrom gegenüber Ionen.

Vergleichen wir nach der umstehenden Tabelle die Absorptionsspektra der grünen, teilweise komplexen Chromisalzlösungen mit denen der violetten, so bemerken wir bei allen übereinstimmend für alle vier Konzentrationen der grünen Lösungen ein ganz erhebliches Vorrücken der einseitigen Absorptionsgrenze vom äussersten Ultravioletten her, wie dies schon gelegentlich der Abweichung des violetten Bromids von den übrigen violetten Chromisalzlösungen bemerkt wurde. Ferner zeigen ebenfalls die grünen Konzentrationen $^1/_2$ eine Verschiebung des bekannten, dem Chromiion zukommenden Absorptionsstreifens nach der Seite der langen Wellen zu, und zwar seiner beiderseitigen Grenzen. Dies geht so weit, dass die langwellige Grenze des Absorptionsstreifens der grünen Lösungen $^1/_2$ nicht mehr im Gebiete der vom Quarzspektrographen aufnehmbaren ultravioletten Strahlen liegt, sondern nur ziemlich roh (nicht auf photographischem Wege) im Vergleichsspektroskop für das Gebiet des sichtbaren Spektrums bestimmt wurde[1]. Für die

[1]) Nach Niels Bjerrum [Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 148 (1909)] ist auch im langwelligen Spektralgebiet das Absorptionsmaximum des Dichlorotetraquochromiions ($CrCl_2^{\cdot}$ aq$_4$) gegenüber demjenigen des Hexaquochromiions ($Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ aq$_6$) nach den langen Wellen hin zu vorgerückt.

Zusammenstellung der Absorptionen[4]).

Konzentration	Chromalaun		Chromichlorid		Chromibromid		Chrominitrat
	violett	grün	violett	grün	violett	grün	violett
1/2	v. 461·5 μμ bis 364·6 μμ; 260·0 μμ	[3]) v. [490 μμ] bis 375·7 μμ; 340·3 μμ	v. 458·7 μμ bis 364·5 μμ; 263·0 μμ	[v. 510 μμ] bis 389·9 μμ; 320·0 μμ	v. 462·9 μμ bis 364·6 μμ; 298·6 μμ		v. 458·7 μμ bis 361·8 μμ; 339·4 μμ
1/4	v. 432·0 μμ [1]) bis 399·5 μμ bis 386·5 μμ; 245·9 μμ	v. [460 μμ] bis 385·2 μμ; 298·2 μμ (315·8 μμ) [2])	v. 433·1 μμ bis 400·0 μμ bis 385·5 μμ; 249·3 μμ	[v. 490 μμ] bis 409·1 μμ; 307·6 μμ	v. 430·8 μμ bis 399·5 μμ bis 387·0 μμ; 273·8 μμ	v. [470 μμ] bis 383·1 μμ; 341·0 μμ	v. 428·5 μμ bis 399·5 μμ bis 385·1 μμ; II. Absorptionsstreifen: v. 330·6 μμ bis 275·0 μμ; 259·9 μμ
1/8	—; 237·9 μμ	—; 273·9 μμ	—; 238·1 μμ	—; 293·8 μμ	—; 258·4 μμ	—; 321·2 μμ	II. Absorptionsstreifen: v. 321·7 μμ bis 280·1 μμ; 253·4 μμ
1/10	—; 233·3 μμ —; 232·9 μμ	—; 272·6 μμ	—; 238·1 μμ	—; 293·8 μμ	—; 252·6 μμ	—; 320·0 μμ	
	Chromalaun mit 10 Mol. H_2SO_4 pro 1 Mol Salz		Chromchlorid mit 10.2 Mol. HCl pro 1 Mol Salz		Rotes Lithiumchloridchromchloriddoppelsalz in ganz konzentrierter Salzsäure		
	violett	grün	violett	grün			
1/2	v. 461·5 μμ bis 364·5 μμ; 262·9 μμ	v. -- bis 374·3 μμ; 319·6 μμ	v. 458·5 μμ bis 363·5 μμ; 273·8 μμ (293·9 μμ)	v. -- bis 384·3 μμ; 357·3 μμ			
1/4	v. 432·0 μμ bis 399·5 μμ bis 386·5 μμ; 237·9 μμ	v. -- bis 387·2 μμ; 293·7 μμ	v. 435·0 μμ bis 385·1 μμ; 260·0 μμ (272·7 μμ)	v. -- bis 408·0 μμ; 315·2 μμ	v. [545 μμ] bis 427·2 μμ; 372·0 μμ v. -- bis 444·7 μμ; 360·5 μμ		
1/8	—; 233·4 μμ	—; 262·9 μμ	—; 252·6 μμ	—; 298·2 μμ	v. [530 μμ] bis 446·7 μμ; 344·9 μμ		
1/10	—; 232·9 μμ	—; 259·9 μμ	—; 252·6 μμ	—; 298·2 μμ			

[1]) Wegen der Bezeichnungsweise siehe S. 326, Anmerkung 2. [2]) Wegen der Bezeichnungsweise siehe S. 327, Anmerkung 1.
[3]) Wegen der Bedeutung der eckigen Klammern siehe S. 327 im Text.
[4]) Die Bedeutung der Bezeichnungen — und -- siehe S. 326 und 327.

Konzentrationen $^1/_4$ ergeben sich schwierigere Verhältnisse. Zwar verhalten sich die beiden langwelligen Grenzen (die des Absorptionsstreifens und die der einseitigen Absorption vom Ultravioletten her) regulär, d. h. in der eben beschriebenen Weise, doch die kurzwellige Begrenzung des Absorptionsstreifens entspricht dem Erwarten nur für das Chromchlorid und nicht für Chromalaun und Chrombromid. Der Absorptionsstreifen zieht sich anscheinend bei den grünen Lösungen am kurzwelligen Ende bei zunehmender Verdünnung weniger stark zusammen als derjenige des Chromiions, so dass die kurzwelligen Grenzen der Absorptionsstreifen der grünen Chromalaunlösung $^1/_4$ (385·2 $\mu\mu$) und der grünen Chrombromidlösung $^1/_4$ (383·1 $\mu\mu$) hinter der des Chromiions (399·5 $\mu\mu$, resp. 386·5 $\mu\mu$) zurückbleiben. Dieses unregelmässige Verhalten der kurzwelligen Grenze des Absorptionsstreifens stimmt mit der auch bei Kupfersalzen gemachten Beobachtung überein, dass sich einfache Gesetzmässigkeiten hauptsächlich bezüglich der Grenzen der Absorptionsstreifen nach Seite der langen Wellen hin ergeben[1]).

III. Vergleich der Komplexe untereinander.

Ein Blick auf die Tabelle S. 344 zeigt zunächst, dass die Absorptionen der grünen Lösungen im Gegensatz zu den violetten durchaus individuell sind.

Im allgemeinen ist die unter II Verschiebung der Absorptionsgebiete bei den grünen Chromisalzlösungen gegenüber den violetten schwächer für den Sulfatkomplex als für die Halogenkomplexe. Für die Konzentrationen $^1/_2$ und $^1/_4$ des grünen Chromalauns trifft das Gesagte für die letzte Absorptionsgrenze nicht ganz zu. Die Abweichung verschwindet, wenn man statt des neutralen das salzsaure grüne Chromchlorid, das, wie später auszuführen, normalere Absorptionsbedingungen des grünen Chlorids enthält, zum Vergleich heranzieht.

Die einseitige Absorptionsgrenze vom Ultravioletten her schiebt sich beim grünen Chrombromid noch ganz bedeutend weiter als beim Chromchlorid nach der langwelligen Seite zu vor.

Wider Erwarten ist aber der Absorptionsstreifen des Bromids im entgegengesetzten Sinne gegenüber dem Chlorid verschoben. Dies wäre auch nicht zu erklären durch die schnellere Umwandlung des grünen Chrombromids in die violette Modifikation, welche den Absorptionsstreifen nach Ultraviolett zu verschieben könnte, da die kurzwellige Grenze des Absorptionsstreifens des grünen Bromids (383 $\mu\mu$) unterhalb der des violetten (399·5 $\mu\mu$, resp. 387·0 $\mu\mu$) liegt.

---

[1]) Byk, loc. cit. S. 4.

Betrachten wir die Reihe[1]):

1. ionisiertes violettes Hexaquochromichlorid $[Cr^{\cdot\cdot\cdot}(H_2O)_6]Cl_3'''$[2]),
2. Dichlorotetraquochromichlorid $[Cr^{\cdot}{}^{Cl_2}_{(H_2O)_4}]Cl' + 2$aq,
3. vollständig komplexes rotes Lithiumchromchloriddoppelsalz
   $[Cr''{}^{Cl_5}_{H_2O}]Li_2^{\cdot\cdot} + 4$aq[3]),

so sehen wir, dass die Forderung, es solle mit zunehmender Komplexität (Ersatz der + Ladung durch materielle *Cl*-Atome) sowohl der Absorptionsstreifen als auch die einseitige Endabsorption sich immer weiter nach dem langwelligen Ende des Spektrums zu verschieben, vollkommen erfüllt ist.

Z. B. für Konzentration $^1/_4$:

	Absorptionsstreifen	Letzte Absorptionsgrenze
1.	von 433·1 $\mu\mu$ bis 400·0 $\mu\mu$ bis 385·5 $\mu\mu$	249·3 $\mu\mu$
2.	„ 490 $\mu\mu$ bis 409·1 $\mu\mu$	307·6 „
3.	„ 545 „ „ 444·7 „	360·5 „
	oder bis 427·2 $\mu\mu$	372·0 „

Die genauen Zahlenangaben für 3. sind nicht verbindlich, da, wie schon früher erwähnt, wegen der grossen Schwierigkeiten bei der Untersuchung dieses Salzes weder die genaue Konzentration, noch die Unveränderlichkeit vollkommen verbürgt ist. Die vergeblichen Bemühungen, bei wiederholten Aufnahmen übereinstimmende Werte zu erhalten, zeigen wenigstens absolut fraglos, dass die Verschiebung in der beschriebenen Weise stattfindet, wenngleich auch recht grosse Schwankungen der verschiedenen Aufnahmen untereinander bestehen.

IV. Einfluss von Säurezusatz auf die Absorption.

Der Zusatz von Salzsäure und Schwefelsäure übt auf die entsprechenden Chromisalze eine ganz verschiedene Wirkung aus[4]). Während der Absorptionsstreifen des grünen und violetten Chromalauns auf Zusatz von Schwefelsäure keine Veränderung zeigt, rückt die einseitige Absorptionsgrenze deutlich ins Ultraviolett zurück, wenngleich auch beim violetten Salz nur sehr wenig. Auch beim Chromchlorid bewirkt der Salzsäurezusatz kaum eine Veränderung des Absorptionsstreifens, hingegen wird die letzte Absorptionsgrenze sowohl bei den violetten als

[1]) Bezüglich der Formeln siehe Werner und Gubser, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1579 (1901) und Jost, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4327 (1906).

[2]) Nach Sand und Grammling [Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 26 (1908)] ist das violette Salz in Lösung bimolekular; doch ist dies für die vorliegende Frage ohne Bedeutung, da es hier nur auf das Ionisationsschema ankommt.

[3]) Das Salz steht nach Farbe (siehe oben S. 329) und Konstitution dem roten, sublimierten, unlöslichen, wohl vollständig komplexen, wasserfreien $CrCl_3$ nahe.

[4]) Siehe Zusammenstellung S. 344.

auch bei den grünen Chromchloridlösungen nach der langwelligen Seite des Spektrums zu verschoben. Um dieses abweichende Verhalten der Chloride und Sulfate zu verstehen, müssen wir uns klar machen, dass in derartigen Lösungen ganz verschiedene chemische Einwirkungen des Säurezusatzes möglich sind. Die Chromisalzlösungen, mit denen wir es zu tun haben, stellen ja gar keine stabilen Zustände dar, sondern gehen erst mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit in ein wahres Gleichgewicht[1]) grüner und violetter Formen über. Jeder Zusatz zur Lösung, also auch der von Säure, wird im allgemeinen sowohl das Gleichgewicht wie auch die Geschwindigkeit der Reaktion, mit deren Hilfe es erreicht wird, beeinflussen. Das grüne Chlorid ist eine in Lösung recht unbeständige Verbindung, und das Gleichgewicht des neutralen Chromchlorids bei der benutzten Konzentration ist jedenfalls stark nach der Seite des violetten Salzes zu verschoben[2]). Auch verändert sich seine Lösung mit recht erheblicher Geschwindigkeit[3]), wie auch Werner und Gubser[4]), sowie Denham[5]) durch Untersuchung des Leitvermögens zeigen konnten. Zusatz von Salzsäure verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der grünen Form[6]), weil ja die Komplexbildung durch Zuführung von Chlorionen befördert wird. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des grünen in das violette Salz wird beträchtlich herabgesetzt[6]). Wir haben demnach, wenn wir die Lösung nach einiger Zeit untersuchen, in der sauren Lösung des grünen Chlorids dasselbe in reinerem Zustande als in der neutralen, und da eben die grüne stärker absorbiert als die violette Form, soll daher, wie es in der Tat der Fall ist, die saure Lösung eine stärkere Absorption zeigen als die neutrale. Aus analogen Gründen wird auch die aus reinem violetten Salz bereitete saure Lösung mehr von dem grünen Chlorid enthalten als die neutrale und daher ebenfalls, wie die Erfahrung es bestätigt, die stärkere Absorption zeigen müssen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Sulfaten. Hier ist die Umwandlungsgeschwindigkeit der grünen in die violette Form eine ausserordentlich viel geringere[7]) und kommt für die Zeiträume, nach deren Ablauf die Untersuchung stattfindet, gar nicht in Betracht. Wir haben es bezüglich des Einflusses der Säure nur mit den schnell verlaufenden Reaktionen zu tun, die die Einstellung des hydrolytischen Gleichgewichtes betreffen. Die grüne Lösung ist nach Recoura[8]) sehr

[1]) Olie jr., Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 29 (1906).
[2]) Olie jr., loc. cit. S. 41. [3]) Olie jr., loc. cit. S. 37.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1595 (1901).
[5]) Journ. Chem. Soc. **93**, 52 (1908). [6]) Olie jr., loc. cit. S. 48.
[7]) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **79**, 1491 (1874).
[8]) Ann. Chim. Phys. [7] **4**, 502 (1895).

stark hydrolysiert und enthält geradezu ein basisches Salz[1]) von der Formel[2]): $[Cr_4O(SO_4)_4]SO_4$.

Ein Zusatz von Säure wird natürlich die Tendenz haben, den basischen Sauerstoff durch positive Ladungen zu ersetzen. Das bedeutet aber nach den zugrunde liegenden Anschauungen[3]) eine Verminderung der Absorption, wie sie eben beim grünen Sulfat durch Zusatz von Schwefelsäure eintritt. Ein analoger Prozess spielt bei dem grünen Chlorid deshalb keine Rolle, weil der Betrag der Hydrolyse hier überhaupt nur ein geringer ist[4]). Auch beim violetten Sulfat macht sich die Rückdrängung der Hydrolyse durch Verminderung der Absorption bemerklich. Wenn also auch beim Sulfat wie beim Chlorid qualitativ dieselben Wirkungen der beiden Ionen der Säure eintreten dürften, so wird doch wegen der quantitativen Verschiedenheiten bald der eine, bald der andere Effekt so stark überwiegen, dass wir praktisch zu sehr abweichenden, ja geradezu entgegengesetzten Wirkungen auf die Absorption gelangen. Hieraus ergibt sich auch die Berechtigung des oben[5]) eingeschlagenen Verfahrens, dass wir als Absorption des grünen Chlorids die der sauren Lösung und nicht die der neutralen angesehen haben, da diese jedenfalls in stärkerm Masse durch violettes Salz verunreinigt ist. Aus der Beförderung der Komplexbildung durch die Chlorionen erklärt sich auch, dass die rote Lösung des komplexen Lithiumchloridchromchloriddoppelsalzes sich besser in starker Salzsäure hält[6]).

b. Eisensalze.

I. Konzentrierte Lösungen.

Die konzentrierten neutralen Lösungen der verschiedenen Eisensalze zeigen voneinander abweichende Absorptionsgrenzen im Ultravioletten. Auch die sichtbaren Färbungen sind verschieden. Während Eisenalaun- und Eisennitratlösungen rötlichbraun gefärbt sind, sind die Eisenchloridlösungen mehr gelbbraun.

---

[1]) Das gilt nach Colson [Ann. Chim. Phys. [8] **12**, 453 (1907)] ebenso für die Lösungen von Chromalaun wie für die von reinem Chromisulfat.

[2]) Nach Denham [Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 377 (1908)] bildet sich durch Erhitzen des violetten Sulfates primär $[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2$, welches durch Hydrolyse in sehr beträchtlichem Masse zu den Produkten $[Cr_4(SO_4)_4]SO_4(OH)_2$ und $[Cr_4(SO_4)_4](OH)_4$ aufgespalten ist.

[3]) Byk, loc. cit. S. 37, siehe auch oben S. 343 und 346.

[4]) Nach Werner und Gubser [Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1582 (1901)] reagiert sogar das stärker hydrolysierte violette Chromchlorid merklich neutral; die Hydrolysenkonstante hat Niels Bjerrum [Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 342 (1907)] bestimmt.

[5]) Siehe S. 345. [6]) Siehe oben S. 330.

Fügt man zu diesen Lösungen die den Salzen entsprechenden Säuren hinzu, so zeigen sich noch viel ausgeprägtere Verschiedenheiten, und zwar beim Chlorid und Sulfat die gleichen wie beim Chrom (siehe oben S. 346). Durch den Zusatz von Schwefelsäure wird beim Sulfat die sichtbare Farbe stark aufgehellt, und die Absorptionsgrenze der konzentriertesten untersuchten Eisenalaunlösung (= $^1/_2$ der Ausgangskonzentration) geht von 430 $\mu\mu$ auf 417 $\mu\mu$ zurück. Dabei kommt es von einigermassen beträchtlichen Konzentration ab nicht auf die Menge der zugesetzten Schwefelsäure an, geringere (1·87 Mole H_2SO_4 auf 1 Mol Salz) wie grössere Mengen (10 Mole H_2SO_4 auf 1 Mol Salz) haben dieselbe Wirkung.

Konzentration der Eisenalaunlös.	Absorptionsgrenze. ohne H_2SO_4	mit 1·87 Molen H_2SO_4 auf 1 Mol Salz	mit 5 Molen H_2SO_4 auf 1 Mol Salz	mit 10 Molen H_2SO_4 auf 1 Mol Salz
$^1/_2$ „	430·4 $\mu\mu$	414·3 $\mu\mu$	417·0 $\mu\mu$	417·3 $\mu\mu$
$^1/_{10}$ „	402·5 „	396·5 „	397·0 „	397·0 „
$^1/_{42}$ „	388·5 „	377·7 „	376·5 „	376·5 „

Zur Orientierung über die hierbei in der Lösung verlaufenden Vorgänge kann man die von Ostwald[1]) angeführte Tatsache heranziehen, dass Ferrisalze zweibasischer Säuren viel weniger elektrolytisch dissociiert sind als die einbasischer. Da also hier die Ferriionen eine relativ geringe Rolle spielen, so wird der Zusatz von Schwefelsäure, welcher die Hydrolyse zurückdrängt, im wesentlichen vielleicht nur den Übergang von Eisenhydroxyd, resp. basischer Eisensalze in indissociiertes Ferrisulfat bewirken. Wir würden dann zu schliessen haben, dass das letztere schwächer absorbiert als die erstern. Man könnte indes auch daran denken, dass ähnlich wie beim Chromisulfat (siehe oben S. 346) die Schwefelsäure hypochrom wirkt, weil sie die Ionen auf Kosten der Hydrolysenprodukte vermehrt.

Die Salzsäure übt auf die Ferrichloridlösungen einen ganz andern Einfluss aus. Die sichtbare Gelbbraunfärbung wird noch verstärkt, und die Absorptionsgrenze rückt mit steigendem Säurezusatz immer weiter nach der Seite der langen Wellen zu vor. Während die neutrale Ferrichloridlösung (Konzentration $^1/_2$) die Absorptionsgrenze 457·9 $\mu\mu$ hat,

Konzentration der Ferrichloridlös.	Absorptionsgrenze ohne HCl	mit 5.2 Mol. HCl auf 1 Mol Salz	mit 10.2 Mol. HCl auf 1 Mol Salz
$^1/_2$	457·9 $\mu\mu$	[490 $\mu\mu$]	[510 $\mu\mu$]
$^1/_{10}$	404·8 „	420·3 „	430·0 „
$^1/_{42}$	380·8 „	381·7 „	389·8 „

[1]) Grundlinien d. anorg. Chemie, 2. Aufl., S. 595, Leipzig 1904.

zeigt die gleiche Ferrichloridlösung mit dem stärksten Salzsäurezusatz (von 10.2 Molen HCl) ungefähr die Absorptionsgrenze von 510 $\mu\mu$.

Das neutrale Ferrichlorid ist als Ferrisalz einer einbasischen Säure ziemlich weitgehend elektrolytisch dissociiert[1]) im Gegensatz zum Ferrisulfat, dem Salze einer mehrbasischen Säure. Die hydrolytische Spaltung der neutralen Ferrichloridlösung ist auch geringer als die der Eisenalaunlösung[2]). Nun wird zwar qualitativ wie beim Eisensulfat auch hier durch den Säurezusatz die Hydrolyse zurückgedrängt, aber dieser Effekt wird wegen der geringen Menge der Hydrolysenprodukte[3]) keine erhebliche Rolle spielen; vielmehr wird hier die Säure ihren Einfluss hauptsächlich durch das Anion ausüben, indem die durch Vermehrung der Chlorionenkonzentration eintretende Gleichgewichtsverschiebung die Menge des Komplexes auf Kosten der hier reichlich vorhandenen Ionen vergrössert. Wir müssen also annehmen, dass der Komplex $FeCl_3$[4]) stärker absorbiert als das Ion $Fe^{\cdots}$[5]). Das entspricht dem Verhalten des Chroms und auch des Kupfers; die grüne konzentrierte Kupferchloridlösung absorbiert nämlich stärker als das Kupfersulfat[6]), und dessen Absorption ist nach E. Müller[7]) gleich der des Ions.

Die dunkelrotbraune Färbung der neutralen Ferrinitratlösung wird durch einen sehr geringen Salpetersäurezusatz schon völlig aufgehellt, und die Absorptionsgrenze geht von 422 $\mu\mu$ der neutralen Ferrinitratlösung (Konzentration $^1/_2$) auf 357 $\mu\mu$ derselben mit 5.2 sowohl als auch mit 10.2 Molen HNO_3 herunter.

Konzentration der Ferrinitratlösung	Absorptionsgrenze ohne HNO_3	mit 5.2 Mol. HNO_3 auf 1 Mol Salz	mit 10.2 Mol. HNO_3
$^1/_2$	421·9 $\mu\mu$	357·3 $\mu\mu$	357·3 $\mu\mu$
$^1/_{10}$	397·6 „	342·6 „	337·9 „
$^1/_{42}$	373·8 „	330·6 „	320·3 „

Die Grenzwerte mit dem höchsten Salpetersäuregehalt sind nicht mit Sicherheit als solche des indissociierten Ferrinitrates anzusehen, weil konzentrierte Salpetersäure bereits bei 339 $\mu\mu$ vollständig absorbiert.

---

[1]) Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chemie 21, 15 (1896).

[2]) Nach Antony und Gigli [Gaz. Chim. [1] 26, 310 (1896)] stehen die Mengen Wasser, welche zur völligen Zersetzung des Chlorids und Sulfats, auf äquivalente Mengen bezogen, nötig sind, im Verhältnis von 1 : 0·61.

[3]) Für die Konzentration $^1/_2$ (= $^2/_{10}\,N$ in bezug auf $FeCl_3$) ist nach Goodwin (loc. cit. S. 337) das Salz zu ungefähr 75% elektrolytisch gespalten und der Rest merklich komplexes $FeCl_3$.

[4]) Das Gleiche gilt nach S. 346 auch für $CrCl_3$ im Verhältnis zu dem Ion $Cr^{\cdots}$.

[5]) Zu ähnlichen Schlüssen gelangt auch Moore [Physikal. Rev. 12, 151 (1901)]: $FeCl_3$ absorbiert stärker als $FeOH^{\cdot\cdot}$.

[6]) Byk, loc. cit. S. 28. [7]) Ann. d. Physik [4] 12, 778 (1903).

Eisenalaunlösungen.

Konzentration	mit 5 Mol.	mit 10 Mol.	mit 25 Mol.	mit 250 Mol.	mit 500 Mol.	mit 50000 Mol.
		H_2SO_4 pro Mol Salz				
$^1/_{1000}$ in 1 cm Schicht		245·8 $\mu\mu$ 248·6 $\mu\mu$ 249·3 $\mu\mu$			249·3 $\mu\mu$ 249·2 „	
$^1/_{10000}$ „ 10 „ „		238·0 „			249·2	249·3 $\mu\mu$

Eisenchloridlösungen.

Konzentration	mit 5.2 Mol.	mit 10.2 Mol.	mit 25.2 Mol.	mit 250.2 Mol.	mit 5000.2 Mol.	mit 50000.2 Mol.
			HCl pro Mol Salz			
$^1/_{1000}$ in 1 cm Schicht	249·5 $\mu\mu$ (240·1 „)	248·9 $\mu\mu$ (238·1 „)	249·5 $\mu\mu$		258·9 $\mu\mu$ 258·9 „	
$^1/_{10000}$ „ 10 „ „	234·0 „		234·4 „	249·5 $\mu\mu$	260·0 „	260·0 $\mu\mu$

Eisennitratlösungen.

Konzentration	mit 5.2 Mol.	mit 10.2 Mol.	mit 25.2 Mol.	mit 250.2 Mol.	mit 5000.2 Mol.	mit 50000.2 Mol.
			HNO_3 pro 1 Mol Salz			
$^1/_{1000}$ in 1 cm Schicht	248·9 $\mu\mu$ 248·2 $\mu\mu$ 248·2 $\mu\mu$		259·8 $\mu\mu$		332·9 $\mu\mu$	
$^1/_{10000}$ „ 10 „ „	238·0 „		248·9 „	259·8 $\mu\mu$		343·8 $\mu\mu$

II. Verdünnte Lösungen.

Den Verlauf der Absorptionen von $^1/_{1000}$ Lösungen in 1 cm Schicht und $^1/_{10000}$ in 10 cm Schicht zeigt für die drei Salze die Tabelle S. 351.

Diese Versuchsergebnisse gestatten eine Gruppierung nach verschiedenen Gesichtspunkten. Zunächst zeigt sich innerhalb jeder Horizontalreihe mit steigender Säurekonzentration eine Zunahme der Absorption, und zwar für alle drei Ferrisalze. Dies wurde auch bei den konzentrierten Ferrichloridlösungen konstatiert[1]) und als Vermehrung des Komplexes $FeCl_3$ gedeutet. Eine solche tritt wohl auch bei den verdünnten Ferrichloridlösungen ein, und zwar hauptsächlich auf Kosten der Ferriionen, da die Hydrolyse wohl schon durch einen geringen Säurezusatz stark zurückgedrängt worden ist. Bei starkem Säurezusatz nahmen die völlig farblosen Lösungen auch wieder deutlich die sichtbar gelbe Farbe des Ferrichloridkomplexes an.

Das Ansteigen der Absorption der verdünnten Ferrisulfatlösungen von der Konzentration $^1/_{10000}$ bei Zusatz von Säure erscheint merkwürdig angesichts des entgegengesetzten Verhaltens der konzentrierten Lösungen. Man muss aber bedenken, dass deren Absorptionsverminderung durch den Übergang von Hydroxyd in Sulfatkomplex erklärt worden war, wobei die Ionen keine Rolle spielen, dass hingegen hier die Ionisation infolge der grossen Verdünnung recht erheblich ist und dem Übergang der Ionen in Komplexe, namentlich auch wegen der Zurückdrängung der Hydrolyse durch die Säure, Bedeutung zukommt. Ein solcher sollte aber die Absorption vermehren. Bei $^1/_{1000}$ Lösung, wo keine Änderung der Absorption zu bemerken ist, halten sich offenbar die beiden geschilderten Einflüsse das Gleichgewicht.

Die Zunahme der Absorption der verdünnten Eisennitratlösungen bei wachsendem Säurezusatz, die auch im Gegensatz zum Verhalten der konzentrierten Lösungen steht, wird analog wie beim Eisensulfat zu deuten sein; doch verdeckt bei höherer Salpetersäurekonzentration die Eigenabsorption der Salpetersäure diese Gesetzmässigkeit etwas.

Die untereinander stehenden, auf $^1/_{1000}$ Lösung in 1 cm Schicht und $^1/_{10000}$ in 10 cm Schicht bezüglichen Werte müssten nach dem Beerschen Gesetz, sofern keine chemische Veränderung bei der Verdünnung eintritt, übereinstimmen. Dies ist nicht der Fall bei den Lösungen mit geringem Säurezusatz. Es zeigt sich in allen Fällen, dass die gleiche Menge Eisen bei grösserer Verdünnung und grösserer Schicht die geringere Absorption hat. Das legt die Auffassung nahe,

[1]) Siehe oben S. 349.

dass wir es hier wegen der infolge der Verdünnung steigenden Ionisation in höherem Masse mit den im Vergleich zu den Komplexen schwächer absorbierenden Ionen zu tun haben[1]). Also auch hier gibt der Grundsatz, dass Komplexe stärker als Ionen absorbieren, eine Erklärung der beobachteten Erscheinung.

Bei höherem Säuregehalt nähert sich die Absorption des Sulfats von $^1/_{1000}$ Konzentration in 1 cm Schicht und $^1/_{10000}$ in 10 cm Schicht der gleichen Grenze. Ebendasselbe gilt vom Chlorid.

Bei den Nitratlösungen kann man wegen der Eigenabsorption der Salpetersäure nichts Bestimmtes aussagen.

Wir haben diese Grenzen offenbar als die Absorptionen der reinen Komplexe anzusehen, die infolge der hohen Konzentration des Anions nun auch in der verdünntern Lösung praktisch alles Eisen enthalten. Die Erfüllung des Beerschen Gesetzes zeigt eben, dass bei der Verdünnung keine Änderung im Molekularzustand des Metalles eintritt. Der Absorptionsgrenzwert ist für Sulfat ca. 249 $\mu\mu$, für Chlorid ca. 259 $\mu\mu$, also merklich verschieden, und zwar für das Chlorid grösser als für das Sulfat, analog dem Verhalten von Chromichlorid[2]) und Chromisulfat sowie von Kupferchlorid und Kupfersulfat[3]).

Wir können unsere Auffassung von den Absorptionsverhältnissen in den Eisensalzlösungen an unserer Tabelle noch in anderer Weise mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes prüfen. Die dort durch schräge Pfeile miteinander verbundenen Werte entsprechen Lösungen, welche pro ccm die gleiche Menge Säure, aber ungleiche Mengen Eisen enthalten. Es seien C_{FeCl_3}, $C_{Fe^{\cdots}}$, $C_{Cl'}$ die Konzentrationen der Molekülgattungen $FeCl_3$, $Fe^{\cdots}$, Cl'. Dann ist nach Goodwin[4]):

$$\frac{C_{FeCl_3}}{C_{Fe^{\cdots}}\, C^3_{Cl'}} = c_1$$

die Gleichgewichtsbeziehung für die elektrolytische und:

$$\frac{C_{FeCl_3}}{C_{FeOH^{\cdot\cdot}} \,.\, C_{H^{\cdot}} \,.\, C^3_{Cl'}} = c_2$$

diejenige für die hydrolytische Dissociation. Die Menge des Anions der freien Säure ist im Verhältnis zu der des Eisenchlorids so bedeutend, dass wir in erster Annäherung bei der durch die schrägen Pfeile

[1]) Beim Eisenchlorid hat auch Moore (Phys. Rev. **12**, 166 [1901]) bereits die mit der Verdünnung wachsende Transparenz spektrophotometrisch beobachtet und in der angegebenen Weise gedeutet.

[2]) Siehe oben S. 345.

[3]) Siehe oben S. 350.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 12 (1896).

bezeichneten Veränderung $C_{Cl'}$ konstant setzen können, ebenso auch $C_{H'}$; dann muss nach beiden Gleichungen auch

$$\frac{C_{FeCl_3}}{C_{Fe^{\cdots}}} \quad \text{und} \quad \frac{C_{FeCl_3}}{C_{FeOH^{\cdot}}}$$

konstant sein, d. h. es tritt keine Veränderung der Verteilung des Eisens auf seine verschiedenen Formen ein. In diesem Falle müsste das Beersche Gesetz erfüllt sein, d. h. Lösungen, deren Eisengehalt sich umgekehrt proportional wie ihre Schichtdicken verhält, sollten bei gleichem Säuretiter die gleiche Absorption zeigen. Solchen Lösungen entsprechen aber die oben einander zugeordneten Werte, und sie stimmen in der Tat überein, auch bei Säurekonzentrationen, für welche bei blosser gleichmässiger Verdünnung das Beersche Gesetz durchaus noch nicht erfüllt ist.

III. Verhalten der Fluoride.

Bei den Ferrifluoridlösungen mit nicht genau bestimmtem Fluorwasserstoffsäurezusatz, die so gut wie gar nicht elektrolytisch dissociiert sind, da sie nicht einmal die dem Ferriion eigentümliche Rhodanreaktion zeigen, handelt es sich um Absorptionen von Ferrifluoridkomplexen. Die für die Konzentrationen $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ gefundenen Absorptionswerte von ca. 273 $\mu\mu$, ca. 270 $\mu\mu$, 258·4 $\mu\mu$, 244·8 $\mu\mu$ sind ganz bedeutend niedriger als die betreffenden der Ferrichloridkomplexe[1]), was dem bedeutend niedrigern Atomgewicht des Fluors im Verhältnis zu dem des Chlors entspricht. Die Eisenfluoridnatriumdoppelsalzlösungen, die durch Zusammengiessen von Natriumfluorid- und Eisenalaunlösung oder von Natriumfluorid- und Ferrichloridlösung entstanden sind, haben ihre Absorptionsgrenzwerte zwischen den betreffenden des reinen Eisenfluorids und des reinen Eisenalauns oder Ferrichlorids.

Absorptionsgrenze.

Konzentration	FeF_3-Lösung	FeF_3-Natriumdoppelsalzlösung (aus $FeCl_3$ und NaF) ohne HCl	$FeCl_3$-Lösung ohne HCl	FeF_3 Natriumdoppelsalzlösung (aus Eisenalaunlösung mit NaF)		Eisenalaunlösung	
				ohne H_2SO_4	mit H_2SO_4	ohne H_2SO_4	mit 10 Mol. H_2SO_4
$^1/_2$	273·7 $\mu\mu$	373·5 $\mu\mu$	457·9 $\mu\mu$	372·1 $\mu\mu$	372·2 $\mu\mu$	430·4 $\mu\mu$	417·3 $\mu\mu$
$^1/_{10}$	258·4 „	321·6 „	404·8 „	344·2 „	344·2 „	402·5 „	397·0 „
			mit 5·2 Molen HCl				
$^1/_{100}$	244·8 „	258·7 „	359·6 „	259·7 „	259·7 „	—	360 „

[1]) Siehe oben S. 335.

Es mögen daher neben den Eisenfluoridkomplexen in der Lösung geringe Mengen von Ferrisulfat oder Ferrichlorid, vielleicht auch in Kombination mit fluorhaltigen Komplexen enthalten sein, die wegen ihres viel höhern Absorptionswertes die Absorptionsgrenze hier doch ganz erheblich hinaufrücken.

IV. Ferrosalze.

Wir stellen weiter die Resultate für die Ferrosalzlösungen zusammen.

		Absorptionsgrenze		
1/2 der Ausgangskonzentration	$FeCl_2$-Lösung	273·5 $\mu\mu$	$FeSO_4$-Lösung	259·9 $\mu\mu$
1/4 „ „	„	256·6 „	„	251·1 „
1/10 „ „	„	235·1 „	„	233·7 „
1/42 „ „	„	232·2 „ [1])	„	232·3 „ [1])

Analog den Ferrisalzlösungen absorbieren die konzentriertern Lösungen des $FeCl_2$ stärker als die entsprechenden des $FeSO_4$, aber schon bei $^1/_{10}$ der Ausgangskonzentration haben wir eine ziemlich gute Übereinstimmung der beiden Ferrosalzlösungen (Unterschied nur 1·4 $\mu\mu$). Die von Byk[2]) untersuchten $CuCl_2$- und $CuSO_4$-Lösungen zeigen ein analoges Verhalten in bezug auf die stärkere Absorption des Chlorids gegenüber der des Sulfats, und ebenfalls nimmt dieser Unterschied bei einer bestimmten Verdünnung bis auf einen unbedeutenden Betrag (3·7 $\mu\mu$) ab. Es ist dies die von Byk als $^1/_{32}$ bezeichnete Konzentration, die nahezu der von uns als $^1/_{10}$ bezeichneten gleichkommt. Diese gemeinsame Absorption haben wir, da sie bei den verschiedenen Salzen desselben Metalls die gleiche ist, als die des Ions anzusehen. Sie beträgt für die Konzentration $^1/_{10}$ (= $^{40}/_{1000}$-norm. Lösung) für Eisen 234·4 $\mu\mu$, für Kupfer 258·2 $\mu\mu$ (für $^{37}/_{1000}$-norm. Lösung). Es absorbiert also das Kupriion bei dieser Konzentration im ganzen um ca. 25 $\mu\mu$ stärker als das Ferriion bei gleicher Konzentration. Dies entspricht der Anschauung, dass das Element mit dem höhern Atomgewicht (Cu = 63·6) gleichsam als stärker bathochrome Gruppe wirkt als das mit dem niedern Atomgewicht (Fe = 55·88).

Diese Beziehung beschränkt sich indes auf den Zustand bei gleicher Wertigkeit. Eine Veränderung derselben, Übergang zum dreiwertigen Eisen, führt neben dem Atomgewicht eine neue Variable ein; so absorbieren die Ferrisalzlösungen durchgängig weit stärker als die Ferrosalzlösungen.

[1]) Das bedeutet: Keine nachweisbare Absorption.

[2]) Loc. cit. p. 349.

Zusammenfassung.

Im kurzwelligen Spektralgebiete zeigen die violetten, ionisierten Chromisalzlösungen die gleiche, den normalen Chromisalzen zukommende Absorption.

Die der grünen, komplexen Chromisalzlösungen ist individuell; Ersatz des positiven Elektrons durch wägbare Radikale wirkt stets bathochrom, auch bei stufenweiser Substitution (Serie: violettes, grünes und rotes Chromichlorid). Der Einfluss der Säure auf die Absorption beim Chlorid und Sulfat lässt sich aus diesem Gesichtspunkte erklären.

Auch bei den Ferrisalzen verstärkt die Komplexbildung die Absorption gegenüber dem Ferriion. $FeCl_3$ absorbiert stärker als F_3 entsprechend dem höhern Atomgewicht des Cl.

Ferrosalze zeigen bei wachsender Verdünnung die Absorption des $Fe^{\cdot\cdot}$-Ions; diese ist entsprechend dem Atomgewicht schwächer als die des $Cu^{\cdot\cdot}$-Ions.

Nichtionisierte Chloride absorbieren stärker als die entsprechenden Sulfate, und zwar bei den Chromi-, Ferri-, Kupri- und Ferrosalzen.

Über den osmotischen Druck der Kolloide.

Erste Mitteilung:

Über die Rolle der Elektrolyte bei der Dialyse von Kolloiden[1].

Von

Wilhelm Biltz und Arved von Vegesack.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 6. 09.)

Eine genauere Kenntnis des osmotischen Druckes der Kolloide erscheint aus mehrfachem Grunde erwünscht. Zunächst geben die kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen bekanntlich keinen sichern Aufschluss über die Molekulargrösse kolloidal gelöster Stoffe; es wäre zu erwarten, dass eine direkte Messung des osmotischen Druckes unabhängig von gleichzeitig gelösten Kristalloiden jene fundamentalen Werte erkennen liesse. Besonders wird von seiten der organischen Chemie die genauere Messung der sehr hochmolekularen Körper der Eiweissgruppe und der Kautschukarten als wachsendes Bedürfnis empfunden. Ferner haben die jüngsten bedeutsamen Ergebnisse der Untersuchungen über die spontane Bewegung der Submikronen zu der Anschauung geführt, dass diese als Ausdruck einer Wärmebewegung im Sinne der kinetischen Gastheorie aufzufassen ist. Über die Gültigkeit der Gasgesetze für den osmotischen Druck der Kolloide ist indessen noch nichts Exaktes bekannt, und es erübrigt, dessen Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration zu verfolgen. Schliesslich würde die Kenntnis des osmotischen Druckes der Kolloide einen quantitativen Indikator für die Konzentration frei in Lösung befindlicher Kolloidstoffe abgeben, der die Möglichkeit der Untersuchung von Gleichgewichten verschiedener Kolloide unter sich oder mit andern gelösten Stoffen erhoffen liesse; ähnlich wie der osmotische Druck der Kristalloide oder die Leitfähigkeit der Elektrolyte zur Messung ihrer Gleichgewichtskonzentrationen ein Mittel lieferte, das im Gegensatze zu analytischen Ausfällungen angewendet werden kann, ohne das Gleichgewicht zu stören.

---

[1]) Unter dem Titel: Osmotische Beobachtungen an Kolloiden bereits abgedruckt in der Otto Wallach-Festschrift, Göttingen 1909.

Nun ist freilich schon die genaue, direkte Messung osmotischer Drucke der Kristalloide auch mit modernen Hilfsmitteln eine schwierige Aufgabe, wie dies in den Arbeiten der letzten Jahre immer wieder zum Ausdruck gekommen ist[1]). Allerdings schienen die Schwierigkeiten bei den kolloidalen Lösungen zunächst insofern geringer, als von vornherein sehr viel kleinere Druckgrössen zu erwarten sind, und die Wahl geeigneter Membranen leichter ist. Indessen erwachsen hier aus der zeitlichen Veränderlichkeit der Kolloide sehr bedenkliche Störungen. Ferner sind die Hydrosole nicht einheitlich, sondern Gemische von Kolloidpartikeln mit mehr oder weniger viel Kristalloiden; hierdurch wird das ganze Erscheinungsbild des osmotischen Druckes der kolloidalen Lösungen wesentlich bestimmt. Eine Untersuchung der Rolle der Elektrolyte erwies sich als die erste Aufgabe, die das behandelte Thema ergab. Diese zeitraubende Arbeit bildet eine Voraussetzung, die, wie wir hoffen, nunmehr die erfolgreichere Erforschung der osmotischen Wirksamkeit der Kolloide ermöglichen wird.

Dem ersten Teile dieser Untersuchung, der die Ausarbeitung der Methodik betraf, widmete Herr Dr. R. Sahmen seine Mitarbeiterschaft, dem wir an dieser Stelle unsern besten Dank für seine Hilfe aussprechen möchten.

Die bisherigen Messungen des osmotischen Druckes der Kolloide sind nicht sehr zahlreich und von ungleichem Werte. Pfeffer[2]) benutzte in seinen osmotischen Untersuchungen die nach ihm benannten Zellen mit Niederschlagsmembranen und nur in einem Falle Pergament. Es kam ihm weniger auf die Messung der absoluten Druckgrössen an, als auf den Nachweis der relativen Kleinheit der Kolloiddrucke gegenüber den Kristalloiddrucken. So konnte er von „der nennenswerten Menge kristalloider Salze", die sich in seinen Kolloiden fanden, und die in seinen Zellen zu ihrer vollen osmotischen Wirksamkeit kommen mussten, absehen. Die aus den Druckwerten berechneten Molekulargewichte von arabischem Gummi, Dextrin, Konglutin und Leim, die zwischen 1000 und 9000 liegen, sind also vermutlich zu klein. Es gilt für sie der gleiche Einwand, wie für die indirekten Messungen der osmotischen Drucke.

Linebarger[3]) verwandte dicke Pergamentmembranen und be-

[1]) Vgl. Cohen und Commelin, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 1 (1908).
[2]) Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877; vgl. bes. S. 53.
[3]) Sill. Journ. of Science [3] **43**, 218, 426 (1892).

obachtete 24 Stunden lang 2·467 und 1·00 %ige Wolframsäurelösungen bei 17°. Seine osmotischen Drucke (im ersten Falle 25·2 cm Hg) und die daraus berechneten Molekulargewichte, 1700—1720, sind indessen, wie unsere Versuche zeigen werden, ebenfalls infolge der Wirkung anwesender Elektrolyte unsicher.

In neuerer Zeit haben sich zwei französische Autoren, Jacques Duclaux und Malfitano und einige physiologische Chemiker, Starling, Reid und Lillie näher mit der osmotischen Untersuchung der Kolloide befasst. Duclaux[1]) benutzte als osmotische Zellen Kollodiumsäcke und berücksichtigte den Gehalt der Hydrosole an Elektrolyten insofern, als er zur Aussenflüssigkeit die sogenannte intermicellare Lösung wählte, die man erhält, wenn das Kolloid durch einen derartigen Sack unter Druck filtriert wird. Wenn die intermicellare Flüssigkeit genau die Lösung repräsentierte, in der die Kolloidteilchen schwimmen, so müsste die Differenz der Leitfähigkeiten des Filtrates und des an Kolloidteilchen angereicherten Rückstandes die Eigenleitfähigkeit der Kolloidteilchen und die Differenz der osmotischen Drucke den Eigendruck dieser Teilchen anzeigen. Im einzelnen befolgte Duclaux nachstehende Methoden zur Messung dieser Drucke: 1. Filtrieren eines Kolloids durch den Kollodiumsack, bis sich eine konstante Differenz zwischen dem Niveau des Filtrates und dem der Innenflüssigkeit herstellt. 2. Einstellen des Gleichgewichtes von unten, indem man als Aussenflüssigkeit das intermicellare Filtrat eines frühern Versuches benutzt und von gleichem Niveau ausgehend die sich einstellende Steighöhe abwartet. 3. Filtrieren unter definiertem Druck. Die kolloidale Lösung konzentriert sich dann im Sack, bis ihre Konzentration demselben osmotischen Drucke entspricht, wie der angewandte mechanische Druck ist. Bei dieser letzten Methode wurden zu hohe Werte beobachtet. Als Kolloid wird vorzugsweise chloridhaltige Eisenhydroxydlösung nach Graham benutzt. Die Apparatur ist ziemlich primitiv, und die Beobachtungszeit beträgt, soweit sich Angaben darüber finden, nur einige Stunden. Die gemessenen Drucke übersteigen bisweilen $^1/_3$ Atmosphäre. Bei einem Eisenhydroxydpräparat erwies der Druck sich als fast proportional der Konzentration; häufiger war er (bei Eisenhydroxyd, Kupferferrocyanid und Thorhydrat) dem Quadrate der Konzentration proportional, und bei einer Probe von Berliner Blau war er unabhängig von der Konzentration. An einem Eisenhydroxyd wurde eine rohe Proportionalität von Leitfähigkeit und osmotischem Drucke

[1]) Compt. rend. **140**, 1468, 1545 (1905); Journ. Chim. Phys. **5**, 40 (1907); Kolloid-Zeitschr. **3**, 126 (1908).

gefunden. Gegen die Beweiskraft der Versuche Duclauxs wandte sich Lottermoser[1]), der die Ansicht vertritt, dass die durch Kollodiumfiltration erhaltene Lösung nicht die wahre intermicellare Flüssigkeit darstellt, sondern, dass bei der Filtration durch das Kolloid Elektrolytteilchen zurückgehalten und angereichert werden. Somit wäre auch hier die vermeintliche „Eigenleitfähigkeit" und der beobachtete osmotische Druck keine spezifische Äusserung der Kolloidteilchen, sondern der Elektrolyte. Duclaux replizierte, dass zur Stütze dieser Ansicht von seiten Lottermosers kein dem seinigen vergleichbares experimentelles Material beigebracht sei, und lenkte die Debatte dadurch in ein anderes Fahrwasser, dass er einen Unterschied zwischen „Micellen" und „Granula" konstituierte. Letztere sei das eigentliche Kolloidteilchen; die Micelle sei der Kolloidkern mit seinem ganzen Gefolge von Ionen und Molekülen, die er fixiert und um sich herum anzieht; nur deren Wirksamkeit sei Gegenstand seines Studiums gewesen.

Auch Malfitano[2]) trat der Auffassung Duclauxs entgegen. Er vermisste bei den kolloidalen Eisenhydroxydlösungen die wesentlichen osmotischen Charakteristika der Kristalloide, nämlich ein merkliches Diffusionsbestreben, eine strenge Proportionalität von Druck und Konzentration und die Unabhängigkeit von der Anwesenheit fremder Stoffe.

Die wertvollsten Beiträge zu unserer Frage verdankt man den Bemühungen um die Aufklärung der Molekulargrösse des Eiweisses. Starling[3]) mass den osmotischen Druck eines Serums gegen das durch Gelatinefilter von Eiweiss befreite Serumfiltrat und benutzte als Osmometer einen Cylinder aus Silberdrahtnetz, der mehrfach mit Peritonealmembran umwickelt und mit Gelatine gedichtet war. Dieser Cylinder wurde, mit dem Filtrate gefüllt, in einem ihn konzentrisch umgebenden Glasgefäss mit Manometer befestigt, das die Serumlösung aufnahm. Das Ganze wurde in einem Thermostaten geschüttelt. Als osmotischer Druck eines 1%igen Serums ergab sich ca. 4 mm *Hg*. Reid[4]) arbeitete mit einem noch vervollkommneteren Apparat der gleichen Bauart und erhielt für eine einprozentige Hämoglobinlösung in einer grössern Versuchsreihe als Mittel 3·69 mm *Hg*-Druck bei 15°. Hieraus berechnet sich eine Molekulargrösse von ca. 50000. Dies ist zurzeit wohl die beste Messung des osmotischen Druckes eines Kolloides. Der Druck ist, wie man sieht, von einer andern Grössenordnung, als die übrigen sehr viel

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 458 (1907).
[2]) Compt. rend. **142**, 1418 (1906).
[3]) Journ. Physiol. **24**, 317 (1899).
[4]) Journ. Physiol. **31**, 438 (1904); **33**, 12 (1905).

höhern und weniger zuverlässigen Zahlen und entspricht in der Grössenordnung den Molekulargewichten der Eiweisskörper und Fermente, die Herzog[1]) aus den Diffusionskonstanten ableitete, und den Molekulargrössen der Toxine, die Arrhenius[2]) auf dem gleichen Wege schätzungsweise fand. Die übrigen Ergebnisse Reids erschienen zunächst auffallend. So lieferten verschiedene Proben gleicher Serum- und Eiweisspräparate verschiedene Drucke; auch wurden ganz reine Proteide vom osmotischen Drucke Null erhalten. Über den Einfluss von Elektrolyten auf den osmotischen Druck organischer Kolloide hat schliesslich R. S. Lillie[3]) Versuche veröffentlicht, die zeigen, wie die gleiche Erhöhung der Salzkonzentration im Kolloide und im Aussenwasser den osmotischen Druck von Gelatine und Albuminlösungen erniedrigt, während Säure und Lauge den der Gelatine erhöht, den des Albumins etwas erniedrigt. Bei Zimmertemperatur betrug ohne Salzzusatz der osmotische Druck 1·5%iger Gelatinelösung 8·2 mm *Hg.*; der einer 1·25%igen Eiereiweisslösung 18·0 mm *Hg.* Als Membran diente Kollodium.

Das Osmometer[4]).

Die wichtigsten Teile unseres Osmometers waren die Membran, die Rührvorrichtung und der Thermostat. Die Membran muss nicht dehnbar, für Kristalloide völlig durchlässig und im Interesse der Zeitersparnis möglichst dünn sein. Eine Rührvorrichtung ist zur Beschleunigung der Dialyse erforderlich; man ist sonst Täuschungen durch falsche Gleichgewichte noch mehr ausgesetzt, als ohnehin schon. Da das Osmometer zugleich ein Thermometer vorstellt, ist Temperaturkonstanz einzuhalten.

Als Membranbildner wurde Kollodium gewählt, über deren Herstellung und Behandlung weiterhin das Nähere mitgeteilt wird. Da Kollodiummembranen an sich stark dehnbar sind, wurde als Gerüst für die Membran ein aus Platindrahtnetz[5]) gefertigter Korb verwendet, auf dem die Membran unmittelbar hergestellt wurde; der Netzkorb besass die Form eines Reagensglases von 8·5 cm Höhe und 2·7 cm Weite. Oben war das Netz mit einem umgebogenen, vierfach durchlochten

---

[1]) Kolloid-Zeitschr. **3,** 83 (1908).

[2]) Immunochemie 1907, S. 17.

[3]) Amer. Journ. Physiol. **20,** 127 (1907).

[4]) Vgl. Fig. 1.

[5]) Maschengrösse ca. 0·5 qmm. Verwendung von gelötetem, unedlem Metall führte zu den (Z. f. Elektroch. 1908, 567) beschriebenen Ausfällungen der kolloidalen Lösungen.

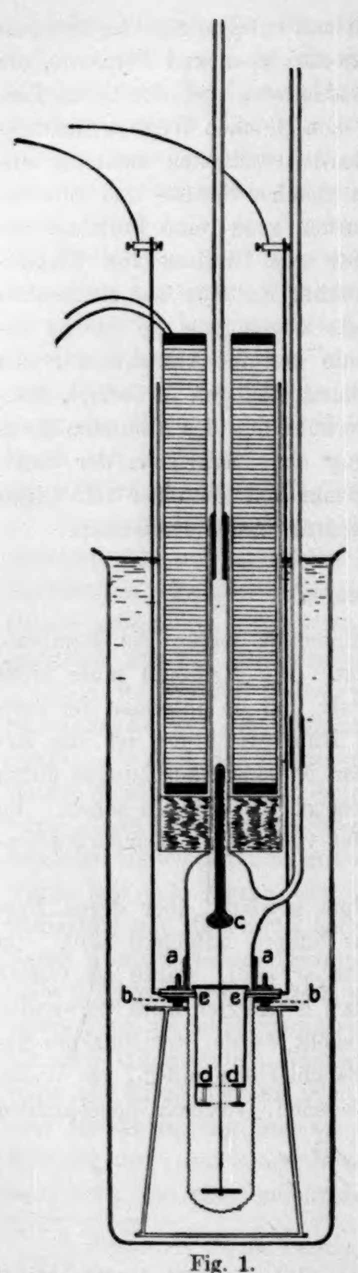


Fig. 1.

Rande aus massivem Platin versehen, mit dessen Hilfe die Verbindung mit dem obern Teile des Osmometers hergestellt wurde. Als Oberteil diente eine Glashaube, die einen mittlern Steigrohransatz und einen seitlichen Steigrohransatz, sowie einen angekitteten ringförmigen Fuss (Fig. 1*a*) mit vierfach durchlochtem Rande aus starkem Messing trug. Zur Verbindung von Netzkorb und Glashaube wurde von unten über das Netz ein zweiter, durchlochter Messingring (*b*) geschoben, der auf dem Platinrand oder den überstehenden Membranrändern von unten aufzuliegen kam; zwischen Platinrand und dem Messingrand des Haubenfusses kam ein durchlochter Gummiring. Das Ganze wurde durch vier von unten eingesteckte Schrauben zusammengezogen. An dem seitlichen Steigrohransatz wurde mit Gummischlauch das für die eigentliche Messung dienende ca. 60 cm lange, ca. 0·4 cm weite Steigrohr befestigt. Der mittlere Steigrohransatz diente zum Füllen des Osmometers und als Führung für den elektrisch angetriebenen Rührer.

Der Rührer bestand aus einem 11 cm langen Platindraht, der, weil die Amplitude der Rührbewegung viel kleiner, als die Höhe der zu durchmischenden Flüssigkeitssäule war, drei kleinere Rührerblätter von 1·6 cm Durchmesser und ein grösseres Rührerblatt von 2·3 cm Durchmesser trug. Die Rührerblätter waren durchlocht und mit Rührerschaufeln versehen. Das obere Ende des Platindrahtes stand in Verbindung mit einem 6 cm langen Eisenkern; entweder unmittelbar oder so, dass das Drahtende in ein den Eisenkern umgebendes Glasrohr eingeschmolzen

wurde. Im ersten Falle wurde das Eisen gegen die Einwirkung der kolloidalen Lösung durch eine Lackschicht geschützt. Der Rührer wurde durch einen Elektromagneten angetrieben, der aus einem Eisenrohr bestand, das von einem Solenoid aus 1·0 mm starkem Kupferdraht mit sieben Wicklungen im Querschnitt, 112 Wicklungen im Längsschnitt umgeben war. Der Elektromagnet (in der Figur horizontal schraffiert gezeichnet) stand in einem die Rührerführung umgebenden, unten mit einem Kautschukstopfen abgedichteten Cylinder. Passierte der Strom das Solenoid, so wurde der Rührer in das mittlere Steigrohr hineingezogen; wurde der Strom unterbrochen, fiel er durch seine eigene Schwere herunter. Öffnen und Schliessen des durch einen Widerstand regulierbaren 110 Volt-Stromes erfolgte alle 6—10 Sekunden automatisch durch ein Uhrwerk mit Relaisunterbrecher. Es erscheint diese einem Vorschlage von Kahlenberg[1]) nachgebildete Anordnung bequemer, als der Betrieb des Rührers durch Heben und Senken des Elektromagneten, wie er von anderer Seite vorgezogen wird. Damit der Rührer nicht zuweit in das mittlere Steigrohr hineinschnellte, war unmittelbar unterhalb der Verbindungsstelle von Eisenkern und Platindraht ein Wulst (*c*) aus Siegellack angebracht, der beim Heben des Rührers an die obere Glaswand der Haube anstiess. Ein völliges Herunterfallen des Rührers auf den Boden des Netzkorbes verhinderte das oberste Rührerblatt, das, grösser, als die Weite des als Dichtung benutzten Gummiringes, auf diesem auflag. Diese Lage ist in der Figur gezeichnet. Diese Regelung der Amplitude des Rührens war besonders vonnöten, wenn der später zu beschreibende Elektrodenapparat noch in den Netzkorb eingebaut war. Die ganze osmotische Zelle wurde oben an dem das Solenoid umgebenden Cylinder durch ein Stativ gehalten und ruhte unten mit den Schraubenköpfen der Dichtung auf dem obern Rande eines aus Messing gefertigten, mit Lack überzogenen, dreibeinigen Gestelles innerhalb eines 28 cm hohen, 9 cm weiten Jenenser Becherglases, das zur Aufnahme des Aussenwassers diente.

Zur Erhaltung der Temperatur benutzten wir einen grossen Thermostaten, dessen Wasser mit einer Schicht von Paraffinöl bedeckt war und die Temperatur von 25° auf ± 0·05° konstant hielt. Der Thermostat war mit einem Blechdeckel zugedeckt, der zur gleichzeitigen Aufnahme von zwei Osmometern zwei dem Durchmesser des Becherglases entsprechende Löcher besass.

Bei den spätern Versuchen gingen Hand in Hand mit den Mes-

[1]) Journ. of Phys. Chem. **10**, 141 (1906).

sungen der osmotischen Steighöhen Messungen der Leitfähigkeit der dialysierenden Innenflüssigkeit und des Aussenwassers. Hierzu wurden zwei Elektrodenringe (*d*) aus platiniertem Platinblech (äusserer Durchmesser 1·9 cm; innerer Durchmesser 0·9 cm) eingebaut, die durch vier Hartgummistäbchen in einer konstanten Entfernung von 0·7 cm gehalten wurden. Als Stromzuführer dienten zwei Platindrähte, die, soweit sie in die Innenflüssigkeit eintauchten, mit Hartgummi isoliert waren und sich ausserhalb der Zelle in Kupferdrähten fortsetzten. Die Stromzuführungsdrähte traten an der durch den Gummiring gedichteten Stelle des Apparates ein, zu welchem Zwecke der Gummiring durch einen Horizontalschnitt halbiert wurde. Die eintretenden Drähte, die bis zur Berührung mit der innern Hartgummiisolierung noch besonders durch kapillare Gummischläuche isoliert waren, lagen in der Dichtung zwischen den beiden Hälften der Gummiplatte. Die Verbindung des isolierenden Gummischlauches mit der Hartgummiisolierung im Punkte *e* wurde mit einem Tropfen Siegellack bewirkt. Bei Verwendung des Elektrodenapparates benutzte man einen Rührer, der nur zwei Rührerblätter trug, von denen zum bequemen Montieren der untere abschraubbar war. Die Kapazität des Elektrodenapparates wurde entweder durch eine Normallösung gemessen, mit der das ganze Osmometer gefüllt war, oder nach Schluss einer Versuchsreihe dadurch bestimmt, dass man die durch den Elektrodenapparat innerhalb des Osmometers zuletzt gemessene Lösung in einem gewöhnlichen Leitfähigkeitsgefäss auf ihre Leitfähigkeit prüfte und nach diesem Wert die Kapazität berechnete, die der Elektrodenapparat in seiner Stellung innerhalb des Osmometers besessen hatte.

Zur Instandsetzung des Apparates musste zunächst eine geeignete Kollodiummembran bereitet werden, zu deren Herstellung wir betreffs der Nitrocellulose im Anschlusse an Lunge[1]), betreffs der Lösung und der Membran im Anschlusse an Bigelow[2]) und Cotton und Mouton[3]) folgendes Rezept ausarbeiteten:

20 g reiner Watte werden durch zweistündiges Kochen in zwei Litern 2%iger Sodalösung und acht- bis zehnmaliges Auskochen mit Wasser und Auspressen noch weiter gereinigt. Die bei 100° getrocknete Watte wird dann zwei bis drei Stunden unter Rückfluss mit absolutem Alkohol gekocht, abgepresst, bei 40 bis 50° getrocknet, bis sie nicht mehr nach Alkohol riecht, und zerzupft. Zum Nitrieren verwendet man ca. ein Liter eines Gemisches von Salpetersäure der Dichte 1·400 und Schwefelsäure der Dichte 1·835, das diese Säuren im Verhältnis 14·5 : 16·2 ccm enthält. Das

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **12**, 442 (1899); **19**, 2051 (1906).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1576 (1907).
[3]) Les Ultramicroscopes. Paris 1906. S. 117.

Nitrierungsgemisch wird in einer Porzellanschale auf 58 bis 62° erwärmt; dann wird die Watte eingetragen und bei dieser Temperatur 35 bis 40 Minuten unter fortwährendem Rühren nitriert. Die Nitrocellulose wird dann in kleinen Portionen in viel Wasser gebracht, das schnell und häufig gewechselt werden muss, damit keine nennenswerte Erwärmung eintreten kann. Wenn das kalt angewandte Waschwasser nur noch schwache Schwefelsäurereaktion zeigt, kocht man das Präparat vier- bis fünfmal mit je zwei Litern Wasser bis zum Verschwinden der Säurereaktion aus und trocknet es über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz.

Zum Auflösen von je 14 g der Schiessbaumwolle verwendet man etwa 400 ccm eines Alkohol-Äthergemisches 3 : 1, eventuell etwas mehr. Ein kleiner Teil bleibt trüb suspendiert und setzt sich langsam ab. Die klare abdekantierte Lösung ist für die Membranen auf Platinnetz zu verwenden; für Membranen, die auf Glas hergestellt werden, sind auch minder gute brauchbar. Zum Aufbewahren der Kollodiumlösung dienen Glaszylinder, die mit Korkstopfen zu verschliessen sind.

Die Platinnetze werden mit Kollodium imprägniert, indem man sie bis zum Rande in die mit Kollodium gefüllten Zylinder eintaucht. Man lässt möglichst gleichmässig abtropfen, schwenkt um und wartet, bis der Äther verdunstet ist, etwa zwei bis drei Minuten. Diesen Zeitpunkt richtig zu treffen, ist das Wesentlichste für die Güte der Membran, aber nur durch Übung zu lernen. Lässt man zu kurze Zeit trocknen, so bleibt der Äther zurück, und die Membran wird in Wasser opak und brüchig. Bei zu langem Trocknen bilden sich Spannungszustände aus, und die Membran verliert ihre Durchlässigkeit.

Die Membran wird nach dem ersten Trocknen verstärkt, indem man über das mit der Öffnung nach unten gehaltene Netz Kollodiumlösung ausgiesst und wiederum trocknen lässt; ein drittes Mal wird etwas Kollodiumlösung in das Innere des Netzes gegossen und schnell möglichst gleichmässig verteilt. Man giesst den Überschuss schnell aus und trocknet, wie vorher. Schliesslich wird der ganze Netzkorb noch kurze Zeit mit Kollodiumlösung gefüllt gehalten; es darf dabei kein Tropfen nach aussen dringen. Die frische, wie beschrieben, kurze Zeit an der Luft getrocknete Membran wird durch Waschen mit Wasser von Alkohol befreit und ist dann gebrauchsfertig[1]).

Das Beschicken des Osmometers mit kolloidaler Lösung und mit dem Aussenwasser geschah gleichzeitig. Die kolloidale Lösung wurde

---

[1]) Zur Herstellung von Kollodiumsäcken wird ein dickwandiges Reagensrohr oder Schmelzrohr aus Porzellan von den Dimensionen des zu verfertigenden Sackes in Kollodium eingetaucht oder damit übergossen; man lässt die Schicht trocknen und wiederholt dasselbe, bis die Membran die gewünschte Dicke hat. Die Kollodiumschicht wird unter dem dünnen Strahl der Wasserleitung von Alkohol befreit, bis das Wasser der Oberfläche adhäriert und nicht mehr in Tröpfchen wie auf einer fettigen Oberfläche darauf verteilt bleibt, was anfangs der Fall ist. Man schneidet überstehende Teile der Membran auf dem Glase mit einem scharfen Messer glatt ab, so dass ein rissfreier Rand entsteht, und schiebt und drückt mit beiden Daumen die stets feucht zu haltende Membran von dem Glase herunter. Die Kollodiumsäcke werden auf einer Unterlage von Gummischlauch durch Ligaturen an entsprechend weite Glasröhren angedichtet und sind dann als Membranen für präparative Dialysierversuche, für Filtrationen oder, mit einem entsprechenden Verschlusse und Steigrohr versehen, für rohe, osmotische Versuche geeignet.

aus einer lang ausgezogenen Pipette durch den mittlern Steigrohransatz eingefüllt; dann wurde auf den Ansatz mit einer Gummidichtung das mittlere Steigrohr aufgesetzt, das Solenoid darüber gestülpt, der fertig montierte Apparat in den Thermostaten gebracht und schliesslich das Aussenwasser zur Fernhaltung von Staub und Schutz gegen Verdunsten mit einer Paraffinölschicht überzogen. Bei frühern Versuchen war es vielfach üblich, den Füllansatz zuzuschmelzen. Doch ist dies bei den kleinen Steighöhen der kolloidalen Lösungen überflüssig; man hatte in unserer Anordnung somit statt eines Steigrohres deren zwei.

Zur Messung der Steighöhe wurde, da der Meniskus des Aussenwassers nicht unmittelbar abgelesen werden konnte, ein Taster verwendet, eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre, die unten einen eingekitteten spitzen Eisendraht trug und an einem dünnen Faden an einer vertikal beweglichen Einstellschraube aufgehängt wurde. Der Taster wurde so eingestellt, dass die Spitze des Eisendrahtes das Niveau der Aussenflüssigkeit eben berührte. Dann wurde eine am obern Teile angebrachte Marke und die Flüssigkeitshöhe im Steigrohr kathetometrisch auf 0·01 cm genau abgelesen. Da die Entfernung der Marke von der Eisenspitze vorher gemessen war, so ergab sich die absolute Steighöhe wie folgt:

Absolute Steighöhe = Gemessene Steighöhe — (Höhe der Marke — Entfernung der Marke von der Spitze).

Die Leitfähigkeitswerte wurden in bekannter Anordnung gemessen und besitzen im allgemeinen eine mindestens dreiziffrige Genauigkeit.

Die Versuchsergebnisse.

Unsern ersten Versuchen lag die Erwartung zugrunde, dass der osmotische Druck der Kolloide messbar sein müsse, wenn man die durch präparative Dialyse von Elektrolyt möglichst befreiten Lösungen im Osmometer bis zur Einstellung gleicher Elektrolytkonzentrationen innerhalb der Membran und im Aussenwasser beliesse und den ausgleichenden Dialysierprozess durch Rühren beschleunigte. Da die Elektrolyte selbst dialysieren, müsse, wie nach den bisherigen Kenntnissen zu erwarten war, die beobachtete Steighöhe in jedem Falle nur dem osmotischen Drucke des gelösten Kolloids selbst entsprechen. Als Versuchsmaterial wurden zwei reversible organische Kolloide, Benzopurpurin und Nachtblau, also ein substantiver Benzidinfarbstoff und ein basischer Rosanilinfarbstoff gewählt, und ferner einige anorganische Kolloide, Eisenhydroxyd, Wolframsäure und Zirkonhydroxyd; sämtlich Kolloide,

die, wenn man sie präparativ durch Dialyse reinigt, bemerkenswerte osmotische Steighöhen in den Dialysierschläuchen zeigen.

I. Benzopurpurin.

Sechs Gramm eines von Merck bezogenen Präparates wurden in 600 ccm Wasser durch Aufkochen gelöst und die nach dem Erkalten von dem sich ausscheidenden Gele abfiltrierte Lösung gegen Wasser dialysiert. Das erste Dialysat wurde qualitativ analysiert; es enthielt als Hauptbestandteil Natriumsulfat. Die Dialyse wurde 20 Tage unter täglichem Wechsel des Aussenwassers fortgesetzt, bis sich in vier Litern Aussenwasser, die auf 20 ccm eingeengt waren, nur noch Spuren von Sulfat feststellen liessen. Das erhaltene Hydrosol war nicht mehr kräftig rot, wie das ursprüngliche, sondern mehr braunschwarz; näheres über diese merkwürdige Umwandlung wird in einem spätern Abschnitte mitgeteilt.

a. Osmotische Messungen an dem elektrolytarmen Kolloid.

In der nachfolgenden Tabelle sind die osmotischen Steighöhen in Zentimetern nach Beobachtungszeiten geordnet zusammengestellt; neben jeder Messung findet sich die Angabe, ob und eventuell wie lange vor der Messung elektrisch gerührt worden war. Die Leitfähigkeit des Aussenwassers betrug $2 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 1.

Stunden	Höhe	Bemerkung	Stunden	Höhe	Bemerkung
1	9·41	nicht gerührt	22·0	9·16	5 Min. gerührt
2·5	9·62	„ „	23·0	9·29	„ „ „
3·5	9·50	„ „	23·5	9·17	„ „ „
4·5	9·68	5 Min. gerührt	24·0	8·98	„ „ „
5·0	9·86	„ „ „	24·5	9·02	„ „ „
5·5	10·07	„ „ „	25·0	8·99	„ „ „
6·0	10·18	„ „ „	28·0	7·16	nicht gerührt
6·5	10·31	„ „ „	28·5	7·45	5 Min. gerührt
7·0	10·40	„ „ „	40·0	4·49	1 Stunde gerührt
7·5	10·48	„ „ „	40·5	6·93	5 Min. gerührt
8·0	10·60	„ „ „	42·0	6·67	„ „ „
8·5	10·63	„ „ „	44·0	6·49	nicht gerührt
9·0	10·64	„ „ „	47·0	6·14	gerührt
9·5	10·61	„ „ „	62·0	2·86	nicht gerührt
10·0	10·66	„ „ „	64·5	4·22	gerührt
20·0	8·16	nicht gerührt	66·2	4·06	„
20·5	8·37	5 Min. gerührt	70·0	3·93	„
21·0	8·92	„ „ „	72·0	3·62	„
21·5	9·08	„ „ „	75·5	3·30	„

Stunden	Höhe	Bemerkung	Stunden	Höhe	Bemerkung
94·0	1·85	nicht gerührt	186·0	1·71	gerührt
95·5	2·49	gerührt	186·5	1·65[1])	„
100·0	2·12	nicht gerührt	[197·5	1·25	3·5 St. ger.; $t = 24·5°$]
100·2	2·24	15 Min. gerührt	[215·5	1·32	nicht ger.; $t = 23·3°$]
100·7	2·25	gerührt	221·5	1·44	nicht gerührt
111·0	1·82	nicht gerührt	225·0	1·45	gerührt
111·5	1·92	gerührt	240·0	1·41	nicht gerührt
112·0	1·95	„	246·0	1·36	2 Stunden gerührt
112·7	1·92	„	247·0	1·36	gerührt
115·2	1·92	nicht gerührt	262·0	1·26	nicht gerührt
117·7	1·86	gerührt	264·0	1·40	gerührt
133·2	1·62	nicht gerührt	269·0	1·17	2 Stunden gerührt
135·7	1·79	gerührt	286·0	1·28	nicht gerührt
138·0	1·74	1 Stunde gerührt	294·5	1·26	kurz vor der Messung gerührt
140·0	1·65	gerührt			
183·5	1·63	3 Stunden gerührt	310·0	1·21	nicht gerührt
185·0	1·68	gerührt	k aussen betrug jetzt $5 . 10^{-5}$.		

Die maximale Steighöhe war also nach 10 Stunden bei 10·66 cm erreicht. Sie entspricht jedoch keinem Gleichgewicht; vielmehr fällt die Flüssigkeitssäule schliesslich bis nahezu auf den Betrag der kapillaren Steighöhe herunter, die zu 1·12 cm gemessen wurde. Sehr auffällig war das hier zuerst beobachtete Oszillieren der Steighöhe, das durch den Wechsel von Ruhe und Bewegung in der kolloidalen Lösung hervorgerufen wird. Von der maximalen Steighöhe sank beispielsweise der Meniskus, ohne dass gerührt wurde, innerhalb 10 Stunden auf 8·16 cm. Als dann wieder gerührt wurde, stieg er auf 9·29 cm (23. Beobachtungsstunde), um dann wiederum langsam zu fallen. Weitere Beispiele hierfür finden wir in der Stunde 28·5, 40·5, 64·5, 95·5, 135·7 usw.; im allgemeinen um so deutlicher, je höher die absolute Steighöhe, und je länger die Ruhepause war. Es war hier der erste Hinweis darauf gegeben, dass die beobachteten Steighöhen nicht oder nur zum Teil auf die Wirkung des Kolloids zurückzuführen sind. Im Ruhezustande ist der obere in der Glashaube befindliche Teil der zu messenden Lösung durch das obere Rührerblatt fast völlig von dem untern im Netzkorbe abgesperrt. Dieser Flüssigkeitsanteil wird durch Dialyse weitgehend an Elektrolyt verarmen, die osmotische Wirkung der Lösung wird verringert. Wenn man nun rührt, so vermischen

[1]) Die Innenflüssigkeit ist wieder durchsichtig und rot geworden. Diese Beobachtung wurde dadurch ermöglicht, dass der Apparat in ein anderes Aussenwasser gebracht wurde, das mit einer gleichen Benzopurpurinlösung ebenso lange Zeit in osmotischer Berührung gewesen war.

sich die in der Glashaube, wie in einem Reservoir aufbewahrten Elektrolyte mit der untern Flüssigkeit, deren Elektrolytkonzentration steigt; die Differenz der Elektrolyte diesseits und jenseits der Membran wird vergrössert und damit der osmotische Druck.

Der osmotische Druck des Kolloids am Ende der Versuche war praktisch Null.

b. Osmotische Messung an elektrolytreicherm Benzopurpurin.

1. Wenn die gelösten Kolloidteilchen als Adsorbenzien für Elektrolyte dienen, so könnte man erwarten, dass die mit einer grössern, aber zur Fällung unzureichenden Elektrolytmenge beladenen Kolloidteilchen einen merklichen osmotischen Druck zeigen, indem das Diffusionsbestreben der adsorbierten Kristalloide auf den Kolloidkern übertragen wird. Durch Zusatz einer 3 %igen Lösung von $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ wurde daher aussen und innen gleichzeitig in gleichem Betrage die Elektrolytkonzentration erhöht. Da der Inhalt der Zelle zu dem Volumen des Aussenwassers im Verhältnisse 1 : 13·7 stand, wurden innen 0·5 ccm, aussen 6·9 ccm der Sulfatlösung zugefügt; der Elektrolyt war somit nahezu verdreifacht.

Tabelle 2.

Stunden	Höhe	Bemerkung	Leitfähigkeit aussen
7	1·22	gerührt	—
15	1·25	nicht gerührt	0·0001623
18	1·34	gerührt	—
378	1·30	täglich 1 Stunde gerührt	—
426	1·24	die letzten 7 Stunden gerührt	—
450	1·26	„ „ „ „ „	0·0001855

Eine Vermehrung der Steighöhe ist nicht wahrnehmbar.

2. Die ursprüngliche Elektrolytkonzentration wurde nahezu verfünfzehnfacht, indem 37 ccm der erwähnten Natriumlösung, diesmal nur aussen zugefügt wurden.

Tabelle 3.

Stunden	Höhe	Bemerkung
0	—	negativer osmotischer Druck
100	1·14	über Tag gerührt
121	1·19	6 Stunden gerührt
145	1·09	„ „ „
167	1·10	„ „ „

Man erhielt anfangs der ihrem Sinne nach umgekehrten Differenz der Elektrolytkonzentrationen diesseits und jenseits der Membran entsprechend einen negativen osmotischen Druck. Nach dem Ausgleich

ergab sich der osmotische Druck Null. Die Leitfähigkeit des Kolloids und des Aussenwassers war identisch:

$$k = 0{\cdot}0007567.$$

Wollte man also mit der Möglichkeit rechnen, dass eine Adsorption von Elektrolyt durch die Kolloidteilchen stattgefunden hat, so müsste man die Annahme machen, dass die adsorbierten Elektrolyte elektrisch unwirksam sind.

Der bei 100° erhaltene Trockenrückstand der Lösung betrug 0·1425% und war wieder vollkommen im Wasser löslich.

c. Osmotische Messungen an nichtdialysiertem Benzopurpurin bestätigten die vorliegenden Ergebnisse. Anfänglich stieg bei der Dialyse gegen reines Wasser der Meniskus rapide, so dass, um ein Übersteigen der Lösung aus der Steigröhre zu vermeiden, aussen etwas Natriumsulfat zugefügt wurde. Das Oszillieren war wieder sehr gut zu beobachten. Der Versuch wurde nach 432·5 Beobachtungsstunden abgebrochen. Das Mittel der letzten Steighöhen betrug 1·33 cm, war also höher, als die kapillare Steighöhe 1·12. Dem entspricht das Vorhandensein eines Leitfähigkeitsunterschiedes:

$$k_{\text{innen}} = 1{\cdot}129 \,.\, 10^{-4}; \quad k_{\text{aussen}} = 0{\cdot}7775 \,.\, 10^{-4}.$$

Wartet man hinreichend lange, so stellt sich indessen auch hier völlige Identität zwischen den Leitfähigkeiten her. Eine 0·132%ige frische undialysierte Benzopurpurinlösung wurde in einem der früher beschriebenen Kollodiumsäcke gegen eine und dieselbe Wassermenge unter Staub- und Luftabschluss dialysiert. Nach 43 Tagen war die Leitfähigkeit innen und aussen $1{\cdot}892 \,.\, 10^{-4}$.

Die in unserm Apparate schliesslich erhaltenen Benzopurpurinlösungen besassen also einen osmotischen Druck von höchstens 1 mm Wassersäule. Der anfängliche hohe osmotische Druck ist mindestens zum Teil auf das Vorhandensein der Elektrolyte zurückzuführen; sicherlich die Oszillationserscheinungen. Eine Eigenleitfähigkeit der Benzopurpurinamikronen ist in den Lösungen nicht wahrnehmbar.

Es wäre indessen voreilig, hieraus auf alle Benzopurpurinlösungen zu schliessen. Die weitere Prüfung unserer dem Apparate entnommenen Endlösungen zeigte nämlich eine merkliche Veränderung gegenüber den frischen Lösungen. Es war schon erwähnt worden, dass die Benzopurpurinlösung durch forcierte Dialyse eine braunschwarze Farbe annimmt. Sie ist dann in einer Schicht von 1 cm Dicke undurchsichtig und haftet nicht mehr so stark am Glase, wie die frische Farbstofflösung. Die verdünnten Lösungen des dialysierten Präparates sind viel

weniger intensiv gefärbt, als die annähernd gleich konzentrierten, undialysierten Proben. Mit Schwefelsäure fällt aus der frischen Lösung die blaue Farbsäure, aus der dialysierten ein purpurbrauner Niederschlag. Baumwolle wird durch die dialysierte Lösung, die ihren eigentlichen Farbstoffcharakter weitgehend eingebüsst hat, nur noch schwach angefärbt. Dass indessen keine tiefgehende chemische Zersetzung stattgefunden hat, beweisen die folgenden Erfahrungen: Durch Aufkochen der dialysierten Lösung wird der Farbstoff von fast genau dem ursprünglichen Aussehen und den ursprünglichen Eigenschaften regeneriert, und zwar um so besser, je verdünnter die Lösung ist. Man vermutete, dass während der Dialyse eine hydrolytische Abspaltung von Alkali eine Umlagerung der nunmehr freien Farbsäure ermöglicht hätte. Doch liess sich in sechs Litern eines von einem besondern Dialysierversuche stammenden Aussenwassers keine Spur Alkali nachweisen. Eine Regenerierung der Farbe liess sich, wenn auch unvollkommen, auch im Osmometer herbeiführen (vergl. Anmerk. S. 368). In einem Reagensglase eingeschlossen, erfuhr die braunschwarze Lösung bei der Thermostatentemperatur von 25° keine Rückumwandlung. Ebensowenig bei der weitern Dialyse durch ein Kollodiumsäckchen in der gleichen Temperatur. Da weder die Temperatur des Thermostaten, noch die weitere Dialyse die Rückumwandlung ermöglicht, bleibt nur die mechanische Einwirkung des Rührers als Ursache übrig.

Die Umwandlung scheint somit ähnlich, wie die Farbänderung von Goldlösungen mit einer Veränderung des Kolloidzustandes verbunden zu sein. Für die These: „Farbstoffcharakter eine Funktion des Kolloidzustandes", liefert diese Beobachtung demnach ein neues Argument, das durch die angeschlossene ultramikroskopische Untersuchung noch gestützt wird. Die der ultramikroskopischen Beobachtung unterworfenen Lösungen waren etwa 0·01 %ig.

Tabelle 4.

Ultramikroskopisches Aussehen von Benzopurpurinlösungen.

Frische Lösung	Dialysierte, braunschwarze Lösung	Dialysierte, durch Kochen wieder regenerierte Lösung	Im Osmometer regenerierte Lösung	Lösung aus dem Osmometer, wieder aufgekocht
Sehr schwacher Lichtkegel, ca. fünf Teilchen im Gesichtsfeld. Okularnetz unsichtbar	Schwacher Lichtkegel; ca. 15 Teilchen im Gesichtsfeld. Okularnetz eben noch wahrnehmbar	Äusserst schwacher Lichtkegel; ca. 10 Teilchen im Gesichtsfeld. Okularnetz unsichtbar	Deutlicher Lichtkegel; ca. 7 Teilchen im Gesichtsfeld. Okularnetz sichtbar	Sehr schwacher Lichtkegel; ca. 5 Teilchen im Gesichtsfeld. Okularnetz unsichtbar

Das Massgebende bei dem ultramikroskopischen Befund war die Stärke des Lichtkegels, während die jedesmal übrigens kleine Anzahl von Teilchen mehr als zufällig zu betrachten ist.

Durch die Dialyse werden also die Teilchen gröber, durch Aufkochen wird die anfängliche feine Verteilung wieder hergestellt. Durch das Verweilen im Apparate nahm die Teilchengrösse noch zu, wenn auch die Farbe wieder die ursprüngliche wurde. Wie hier diese scheinbare Unabhängigkeit von Teilchengrösse und Farbe zu deuten ist, bedarf noch der Aufklärung.

Der osmotische Druck < 1 mm Wassersäule lässt für eine 0·1 %ige Lösung auf ein Molekulargewicht > 200000 schliessen. Kolloidale Goldamikronen von 1 $\mu\mu$ Durchmesser müssen das „Molekulargewicht" von 300000 besitzen. Das ultramikroskopische Aussehen unserer, dem Osmometer entnommenen Lösung, das bei der Nichtauflösbarkeit des Lichtkegels etwa auf eben diese oder grössere Teilchendimensionen schliessen liesse, steht also mit dem Grenzwert des osmotischen Druckes in Einklang.

Das Fallen des beobachteten osmotischen Druckes auf den schliesslichen Wert von nahezu Null ist demnach auf zwei Ursachen zurückzuführen: 1. Ausgleich der Elektrolytkonzentrationen (Hauptursache). 2. Allmähliches Agglomerieren der Amikronen. Dieses letzte wieder ist nach allen Erfahrungen an äusserst elektrolytarmen Kolloiden auf die Entziehung jener Schutzelektrolyte und auf die Wirkung des Rührens zurückzuführen. Aufschluss über den wahren osmotischen Druck einer Kolloidlösung möglichst fein verteilten und möglichst unveränderten Zustandes kann man also nur erwarten, wenn man eine elektrolythaltige frische Kolloidlösung mit einem isotonischen Aussenwaser möglichst kurze Zeit vergleicht[1]). Eine besondere Erfahrung muss über den jedesmal geeigneten Grad des Elektrolytgehaltes Auskunft geben.

---

[1]) Anmerk. bei der Korrektur. Zu einem genau entgegengesetzten Ergebnis gelangte W. E. Bayliss in einer soeben erschienenen Arbeit Proc. Roy. Soc. **81**, 269 (1909). Nach Bayliss kann der wahre osmotische Druck nur bei völliger Abwesenheit von Elektrolyt im Aussenwasser erhalten werden. Wir müssen, soweit sich dies ohne Wiederholung der zitierten Versuche beurteilen lässt, nach dem Vorstehenden den hohen osmotischen Druck, den Bayliss am Kongorot unter diesen Bedingungen fand, z. T. als verursacht durch den Elektrolytgehalt des Kolloids ansehen und ferner den erniedrigenden Einfluss aussen zugefügten Elektrolyten z. T. auf eine Kompensation des innern Elektrolytdruckes zurückführen. Übrigens sind insofern unsere Versuche nicht völlig vergleichbar, als Bayliss mit einem glücklichen Kunstgriff das Kongorot erst innerhalb des Osmometers herstellte, also mit einem ideal frischen und daher wohl stark dispersen Farbstoff arbeitete.

II. Nachtblau.

Die Versuche mit Nachtblau bestätigen das Vorstehende und können daher ohne weitere Interpretation folgen.

Osmotische Messungen an dialysiertem Nachtblau.

Eine durch Aufkochen hergestellte 5%ige, mehrfach filtrierte Lösung des Farbstoffes wurde acht Tage in Pergamentschläuchen, die mit formolgehärteter Gelatine gedichtet waren, dialysiert, wobei zunächst ziemlich viel Farbstoff die Membran passierte. Gute Kollodiumsäcke sind für Nachtblau undurchlässig[1]). Vor der Ausführung des gültigen Versuchs wurde diese Lösung verdünnt und in einem andern Osmometer 200 Stunden unter zeitweiligem Rühren dialysiert, wobei sie sich weiter stark verdünnte.

Tabelle 5.

Stunden	Höhe	Bemerkung	Stunden	Höhe	Bemerkung
1·0	31	gerührt	140·0	5·46	nicht gerührt
1·5	34	„	143·5	5·69	gerührt
47·5	19·0	0·5 Stunde gerührt	146·5	5·16	0·5 Stunde gerührt
50·0	19·5	gerührt	149·0	5·05	gerührt
53·0	18·0	nicht gerührt	164·5	3·97	nicht gerührt
55·5	17·8	gerührt	168·0	4·00	gerührt
71·5	13·38	nicht gerührt	189·5	2·51	nicht gerührt
72·5	14·12	gerührt	197·5	2·32	6 Stunden gerührt
74·0	13·91	„	213·0	2·03	nicht gerührt
76·5	12·88	nicht gerührt	237·5	1·66	5 Stunden gerührt
76·7	13·01	gerührt	287·0	1·16	18 „ „
78·2	12·84	„	308·5	1·15	4·5 „ „
95·0	9·35	nicht gerührt	357·5	0·95	4·5 „ „
100·0	9·27	1·5 Stunde gerührt	381·0	0·86	5·5 „ „
100·5	9·39	gerührt	389·5	0·84	6·5 „ „
116·0	7·64	nicht gerührt	405·0	0·82	nicht gerührt
124·5	7·09	6·5 Stunden gerührt	430·0	0·77	13 Stunden gerührt

Die kapillare Steighöhe von 0·88 cm ist also auch hier erreicht. Das Oszillieren des Meniskus ist mehrfach deutlich. Der Gehalt der Lösung am Schlusse betrug 0·180% bei 100° getrockneter Substanz.

$$k_{\text{aussen}} = 4{\cdot}64 \,.\, 10^{-5};\ k_{\text{innen}} = 4{\cdot}63 \,.\, 10^{-5}.$$

Eine Spur Nachtblau hatte die Kollodiummembran passiert. Kolorimetrisch bestimmte sich diese Farbstoffkonzentration aussen zu $\frac{1}{2000}$ der Innenkonzentration und war somit zu vernachlässigen.

---

[1]) Nilblau, mit dem auch Versuche gemacht wurden, dialysierte durch beide Membranen.

Charakteristisch war auch hier die Veränderung des Farbstoffes durch die Dialyse. Die dem Osmometer entnommene Lösung war schwarzblau geworden und haftete nicht mehr an der Glaswandung, während die frische leuchtend sattblau aussieht und ihren Farbstoffcharakter nicht verleugnet. Die dialysierte Lösung ist im Gegensatz zu der frischen nicht kochbeständig, sondern scheidet einen dunkelblauroten Niederschlag ab. Der bei der Analyse des Gehaltes in einer Platinschale durch Eindampfen gewonnene Trockenrückstand löste sich in siedendem Wasser wieder mit der ursprünglichen leuchtend blauen Farbe.

Tabelle 6.
Ultramikroskopisches Aussehen.

Frische Lösung. 0·002 °/₀	Lösung aus dem Osmometer. 0·002 °/₀	Lösung 8 Tage dialysiert. 0·005 °/₀	Lösung aus dem Osmometer durch Eindampfen und Wiederauflösen regeneriert. 0·002 °/₀
Optisch leer	Deutlicher Lichtkegel; 2—3 Teilchen im Gesichtsfeld. Okularskala sichtbar	Sehr schwacher Lichtkegel; 4 bis 5 Teilchen im Gesichtsfeld. Okularskala unsichtbar	Kaum Spur eines Lichtkegels; ca. 4 Teilchen im Gesichtsfeld. Okularskala unsichtbar. Also fast gleich der frischen Lösung

III. Eisenhydroxyd.

Die Versuche mit Eisenhydroxyd wurden in einem mit dem Elektrodenapparat zur Messung der innern Leitfähigkeit ausgestatteten Osmometer angestellt und erbringen den Beweis für den Zusammenhang zwischen Elektrolytkonzentration und osmotischer Steighöhe einwandsfrei.

1. Das benutzte Präparat war durch viertägige Dialyse einer 10 °/₀igen Ferrinitratlösung bereitet. Der Ferrioxydgehalt des Hydrosols war 0·165 °/₀. Eisen konnte im Aussenwasser nicht mehr nachgewiesen werden, wohl aber Nitrat. Als Aussenflüssigkeit für die osmotische Messung diente reines Wasser.

Tabelle 7.

Stunden	Höhe	Bemerkung	k_{innen}	k_{aussen}
0·5	3·89	gerührt	—	—
1·0	4·08	„	—	—
3·0	3·80	nicht gerührt	—	—
3·5	3·75	gerührt	—	—
4·0	3·74	„	$8·440 . 10^{-4}$	—
4·5	—	„	7·972 „	—
5·5	2·96	„	—	—

Stunden	Höhe	Bemerkung	k_{innen}	k_{aussen}
22·0	1·84	nicht gerührt	—	—
23·0	—	0·5 Stunde gerührt	2·653 „	2·240 . 10⁻⁴
24·0	—	nicht gerührt	2·495 „	—
24·5	—	„ „	2·445 „	—
25·0	—	„ „	2·396 „	—
27·0	—	„ „	2·232 „	—
27·5	1·42	„ „	—	—
28·0	1·53	gerührt	2·333 „	—
28·5	—	„	2·305 „	—
29·0	1·54	gerührt	2·270 . 10⁻⁴	—
29·5	—	„	2·245 „	—
46·5	1·54	nicht gerührt	—	—
47·0	—	„ „	2·055 „	1·973 . 10⁻⁴ [1])
47·5	—	gerührt	2·148 „	—
48·0	—	„	2·143 „	—
53·0	1·28	2 Stunden gerührt	2·051 „	—
53·5	1·30	gerührt	2·125 „	—
69·0	—	nicht gerührt	2·034 „	2·068 „
70·0	—	gerührt	2·030 „	—

Nach 27·5 Stunden war der Meniskus auf 1·42 cm und die Innenleitfähigkeit auf $2{\cdot}232 . 10^{-4}$ gesunken; durch Rühren stiegen beide Werte auf 1·53, bzw. $2{\cdot}333 . 10^{-4}$ an. Das Anwachsen der Werte nach dem auf längere Ruhe folgenden Rühren ist bei den empfindlichern Leitfähigkeitsmessungen bisweilen noch ausgeprägt, wo an den Steighöhen keine Veränderungen in diesem Sinne mehr ablesbar sind[2]). Die Differenz der Aussen- und Innenleitfähigkeit beträgt zum Schlusse nur 2%.

2. Die zweite Eisenhydroxydlösung enthielt 0·173% Fe_2O_3 und zeigte ultramikroskopisch einen Lichtkegel.

---

[1]) Der Leitfähigkeitsabfall aussen erklärt sich durch das Nachfüllen von destilliertem Wasser.

[2]) Bei einer kolloidalen Zirkonlösung fanden wir ausgeprägtes Oszillieren der Leitfähigkeiten, bei den Steighöhen aber nur ein verlangsamtes Sinken, wenn nach längerer Pause gerührt wurde:

Stunden	Höhe	Bemerkung	k_{innen}
0	32·0	—	3·521 . 10⁻⁴
45·5	23·71	nicht gerührt	2·949 „
46·25	23·69	gerührt	3·040 „

Von 0 bis 45·5 Stunden fällt der Meniskus pro 0·75 Stunden um 0·15 cm; während des Rührens fällt er innerhalb 0·75 Stunden aber nur um 0·02 cm.

Tabelle 8.

Stunden	Höhe	Bemerkung	k_{innen}	k_{aussen}
0	—	—	1·790 . 10⁻⁴	—
0·5	—	gerührt	—	1·026 . 10⁻⁵
5·0	1·42	2 Stunden gerührt	1·067 „	—
5·5	—	gerührt	1·004 „	—
5·7	—	„	9·064 . 10⁻⁵	—
7·0	1·10	„	—	—
23·0	—	nicht gerührt	3·886 „	2·687 „
23·5	—	gerührt	4·992 „	—
24·0	—	„	4·863 „	—
25·0	—	gerührt	4·672 „	—
25·5	1·10	„	—	—
26·0	—	„	4·507 „	—
28·0	—	nicht gerührt	4·152 „	—
29·5	—	gerührt	4·069 „	—
31·0	1·07	„	3·9095 „	—
46·0	0·99	nicht gerührt	—	—
46·5	—	„ „	2·960 „	2·784 . 10⁻⁵
47·5	—	gerührt	3·415 „	—
48·0	1·14	„	—	—
48·5	—	„	3·368 „	—
50·0	—	„	3·291 „	—
52·5	—	nicht gerührt	3·135 „	—
54·0	—	gerührt	3·168 „	—
70·5	—	nicht gerührt	2·9535 „	3·034 „
71·5	0·84	„ „	—	—
72·5	—	gerührt	3·161 „	—
73·5	—	„	3·161 „	—
74·0	—	„	3·135 „	—
76·5	—	nicht gerührt	3·097 „	—
77·5	—	gerührt	3·097 „	3·184 „

Auch hier ist das Oszillieren von Steighöhe und Leitfähigkeit deutlich. Die schliessliche Zunahme der Aussenleitfähigkeit rührt von Elektrolytverunreinigungen her, die nicht ganz ausgeschlossen werden konnten. So erklärt sich auch der Unterschied der Endwerte von 3%. Der höhere Betrag der Aussenlösung bedingt einen kleinen negativen Enddruck von 0·84 cm gegenüber 1·04 cm kapillare Steighöhe. Natürlich braucht hier so wenig, wie sonst, da es sich ja nicht um Gleichgewichtserscheinungen handelt, der absolute Betrag des osmotischen Druckes dem vollen Unterschiede im Elektrolytgehalte zu entsprechen.

IV. Wolframsäure.

Linebarger bestimmte, wie eingangs erwähnt, den osmotischen Druck einer 2·47%igen Wolframsäure zu 25·2 cm *Hg*. Dieser Wert ist

ohne Zweifel unsicher. Denn es enthält das vermutlich nur kurze Zeit dialysierte[1]) Kolloid von Linebarger sicher viel Elektrolyt, und die nach 24 Stunden ohne Anwendung eines Rührers erhaltene Steighöhe muss durch den Kristalloidgehalt der Lösung mit bedingt gewesen sein, und ferner ist sowohl Pergament, wie Kollodium für Wolframsäure durchlässig[2]).

50 g käufliches Natriumwolframat wurden in 1 Liter Wasser und 18·0 ccm Salzsäure der Dichte 1·19 gelöst, so dass die Flüssigkeit eben schwach sauer reagierte. Die Lösung wurde bei täglichem Wasserwechsel 43 Tage lang dialysiert und blieb dann noch 19 Tage mit demselben Aussenwasser stehen. In dem Dialysat war dann noch deutlich Chlorid und schwach Wolframsäure nachweisbar (Probe mit Zinnchlorür). Zur Analyse wurde nach der Methode von Kehrmann[3]) mit Chinolinacetat gefällt und aus dem Filtrate das Natrium durch Eindampfen mit Schwefelsäure als Sulfat isoliert.

1. 46·4 ccm Lösung ergaben 0·0915 g WO_3 und 0·0096 g Na_2SO_4 = 0·0042 g Na_2O.
2. 46·4 „ „ „ 0·0908 „ „ „ 0·0110 „ „ = 0·0048 „ „

Aus dem Mittel der Bestimmungen berechnet sich:

$$Na_2O : WO_3 = 2 : 10{\cdot}8.$$

Ein 21 Tage lang dialysiertes Präparat eines andern Versuches enthielt in 50 ccm 0·0823 g WO_3 und 0·0040 g Na_2O; $Na_2O : WO_3 = 2 : 11{\cdot}0$.

Die Übereinstimmung der Faktoren ist bemerkenswert und steht im Widerspruch zu der für das Wolframsäurekolloid von Sabanejeff[4]) befürworteten Formel $Na_2O . 4\ WO_3$. Doch wollen wir von der Aufstellung einer Formel lieber absehen. Die maximale osmotische Steighöhe, die unsere Wolframsäure zeigte, betrug nach 4 Stunden 2·17 cm. Der Versuch wurde schon nach 194·5 Stunden abgebrochen, als sich zeigte, dass die Aussenflüssigkeit Wolframsäure enthielt, wie man durch Kochen einer Probe mit essigsaurem Chinolinacetat leicht nachweist[5]).

Als die Wolframsäure bei täglichem Wasserwechsel in einer nahtlosen, besonders starken Pergamentzelle von Schleicher und Schüll dialysiert wurde, zeigte sich zum Schlusse innen sehr starke, aussen immer noch deutliche Reaktion. Nach vier Monaten hatte sich aus dem Vorrat des Hydrosols gelbe kristallinische Wolframsäure abgeschieden.

---

[1]) Graham dialysierte nur drei Tage. Ein länger dialysiertes Wolframsäurekolloid bleibt nicht 2·47 %ig.

[2]) Vgl. auch L. Wöhler und W. Engels, Chemiker-Ztg. 1909, 220.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **4**, 142 (1893).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 354 (1897).

[5]) Empfindlichkeit der Reaktion: 0·0001 g WO_3 in 100 ccm Wasser deutlich.

Molybdänblau, das wir als Verwandtes des Wolframoxyds und als reversibles anorganisches Kolloid gern untersucht hätten, erwies sich leider für Dauerversuche zu oxydabel.

Die bisher anerkannte Voraussetzung: die Kolloide müssen in halbdurchlässigen Membranen, durch welche die Elektrolyte dialysieren, den ihnen eigentümlichen osmotischen Druck zeigen, hat sich also als so wenig allgemein stichhaltig erwiesen, dass man auf diesem Wege ohne weiteres überhaupt nicht zu einer genauen Messung jener Grösse gelangen kann. Die von den kolloidalen Lösungen untrennbaren und zu ihrer unveränderten Existenz notwendigen Elektrolyte bestimmen vielmehr den Gang der Erscheinungen in dem Grade, dass man wesentliche Charakteristika der eben geschilderten Beobachtungen bei Verwendung reiner Elektrolytlösungen wiederfindet.

1. Eine mit frisch bereiteter 0·2 $^0/_0$iger Benzopurpurinlösung 432 Stunden lang imprägnierte Osmometermembran wurde gut mit Wasser ausgewaschen und mit einer 0·02 $^0/_0$igen Natriumsulfatlösung beschickt. Die Aussenflüssigkeit war destilliertes Wasser.

Tabelle 9.

Stunden	Höhe	Bemerkung
1·0	14·5	gerührt
1·5	16·0	"
3·5	15·5	nicht gerührt
5·0	14·6	gerührt
6·0	13·5	"
6·7	12·5	"
24·5	4·9	nicht gerührt
25·0	5·5	gerührt

2. Die gleiche Lösung zeigte in einer nicht imprägnierten, frischen Osmometermembran die folgenden Steighöhen:

Tabelle 10.

Stunden	Höhe	Bemerkung
2	6·7	gerührt
3	6·6	"
5	5·3	nicht gerührt
7	4·8	gerührt
8	4·5	"
23	2·0	nicht gerührt
24·5	2·4	gerührt
27·5	2·0	1 Stunde gerührt

3. Eine Natriumsulfatlösung von der Leitfähigkeit 0·0036, die mit einer 0·5 $^0/_0$igen Benzopurpurinlösung nahezu isotonisch war, zeigte in

einer 14 Tage mit 0·5 %iger Benzopurpurinlösung imprägnierten Membran besonders starke Steighöhen.

15 Minuten	30 cm,
1·5 Stunden	60 cm,
2 Tage	8 cm.

Wie bei den Kolloiden, finden wir hier ein anfänglich schnelles Steigen und dann ein durch Oszillationen unterbrochenes Fallen. Dieses führt allerdings schneller zum Endwert, als bei Anwesenheit von Kolloid.

Alle Versuche, bei denen nicht die Isotonie von Elektrolyt innerhalb und ausserhalb der Membran garantiert ist, können so zu Irrtümern führen. Die Steighöhe der elektrolythaltigen Kolloide gegen Wasser ist auf eine Konkurrenz zwischen der Geschwindigkeit, mit welcher der Elektrolyt hinausdiffundiert und der Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser eindringt, zurückzuführen. Die letztere (v_1) hängt ihrerseits ab von dem absoluten osmotischen Druck des Zellinhaltes, also von dem wahren osmotischen Druck des Kolloids plus dem des augenblicklichen Elektrolytgehaltes; ferner von der Durchlässigkeit der Membran. Die Dialysiergeschwindigkeit des Elektrolyten (v_2) wird von dem Konzentrationsunterschiede des Elektrolyten aussen und innen, von der Beschaffenheit der Membran und in hohem Grade von der Anwesenheit des Kolloids bedingt.

Man könnte die kolloidgetränkten Membranen gewissermassen als mässig gut schliessende Pfeffersche Zellen auffassen und so das anfänglich starke Überwiegen der Geschwindigkeit v_1 gegenüber v_2 erklären. Doch ist diese Deutung nicht ausreichend. Denn erstens sahen wir soeben, dass die osmotische Steighöhe von Elektrolyten in benzopurpurinimprägnierter Membran schneller abnimmt, als bei der Gegenwart des gelösten Kolloids, und zweitens ist das Adsorptionsvermögen der Kolloide zu berücksichtigen.

Zwar erwiesen unsere Versuche mit Benzopurpurin, Nachtblau und Eisenhydroxyd, bei denen die Hydrosole durch eine Membran sehr lange mit ein und derselben Aussenflüssigkeit in Berührung waren, wenn wirklich Gleichgewicht erreicht war, Übereinstimmung der Leitfähigkeiten und somit anscheinend das Fehlen von Adsorptionserscheinungen merklichen Grades. Indessen handelt es sich hier um Kolloide von bereits ziemlich beträchtlicher Teilchengrösse, und wir dürfen das erhaltene negative Ergebnis nicht ohne weiteres verallgemeinern. Einmal zeigen Versuche mit hyperisotonischem Aussenwasser, über welche demnächst berichtet werden soll, das Vorhandensein von Adsorptionswirkungen

in frischen Kolloidlösungen, und ferner gestattet die Annahme einer Adsorption die einfachste Erklärung der von Duclaux erhaltenen Filtrationsergebnisse.

Duclaux filtrierte Hydrosole unter Druck durch Kollodiumsäcke und betrachtete das Filtrat als identisch mit der intermicellaren Flüssigkeit der kolloidalen Lösung. Die Leitfähigkeitsdifferenz von Filtrat und Rückstand solle die Eigenleitfähigkeit der Kolloidteilchen vorstellen.

Es fragt sich hier, wie oben: Ist der Unterschied von Filtrat und Rückstand im Kollodiumsack darauf zurückzuführen, dass die kolloidimprägnierten Membranen die Elektrolyte ähnlich, wie eine Pfeffersche Membran zurückhalten?

Wir haben daher nach Duclaux unter dem Drucke eines Wasserstrahlgebläses einmal reine Elektrolytlösungen und zum Vergleiche Benzopurpurinlösungen durch Benzopurpurin imprägnierte Membranen filtriert.

Tabelle 11.

Filtration von Elektrolytlösungeu.

Lösung	Zeit des Filtrierens	$k_{Filtrat}$	$k_{Rückstand}$	Diff. in % des Rückstandes	Bemerkung
0·001-norm. KCl	1·5 St.	$1{\cdot}648 . 10^{-4}$	$1{\cdot}668 . 10^{-4}$	1·2	dieselbe Membran
0·01-norm. KCl	3·0 „	14·27 „	14·33 „	0·42	
Na_2SO_4	3·0 „	43·20 „	44·44 „	2·8	eine etwas länger imprägnierte Membran

Tabelle 12.

Filtration von 0·05 %igem Benzopurpurin.

$K = 4{\cdot}158 . 10^{-4}$, 140 ccm Lösung.

Zeit des Filtrierens	$k_{Filtrat}$	% Abnahme	Menge des Filtrates
1 St.	$3{\cdot}414 . 10^{-4}$	17·9	9 ccm
1 „	3·462 „	16·8	9 „
1 „	3·339 „	19·7	10 „
1·5 „	3·407 „	18·1	13 „

Leitfähigkeit der im Filter zurückgebliebenen Lösung $4{\cdot}564 . 10^{-4}$.

Die letzte Tabelle bringt zunächst in der ungefähren Konstanz der prozentischen Abnahme der Leitfähigkeit beim fraktionierten Filtrieren ein und derselben Kolloidlösung bei dem vorliegenden Kolloid eine Bestätigung der diesbezüglichen Versuche von Duclaux an Eisenhydroxyd. Ein Vergleich der Abnahme der Elektrolyt- und der Kolloidlösung zeigt ferner, dass das Zurückbleiben der Elektrolyte in der letztern unmöglich lediglich auf die Wirkung der imprägnierten Membran zu schieben ist. Eine nicht imprägnierte Membran hält, wie Malfitano

fand, überhaupt keine Elektrolyte zurück. Es bleibt also übrig, innerhalb der frischen Kolloidlösungen eine adsorbierende Kraft anzunehmen. Eine Garantie, dass das Filtrat die mit den Kolloidteilchen in Adsorptionsgleichgewichte befindliche intermicellare Flüssigkeit vorstellt, besteht indessen nicht.

Ein anschauliches Bild von dem Pseudogleichgewichte, das bisher mehrfach über den wahren Wert des osmotischen Druckes der Kolloide getäuscht hat, bot uns schliesslich eine Versuchsreihe, die mit 0·2%iger undialysierter Nachtblaulösung in einem Osmometer ohne Rührwerk und ohne Elektrodenapparat angestellt wurde. Die Flüssigkeit stieg zunächst innerhalb einer halben Stunde bis 18 cm und wurde von da an beobachtet. Die Steighöhen finden sich in Fig. 2 als Funktion der Be-

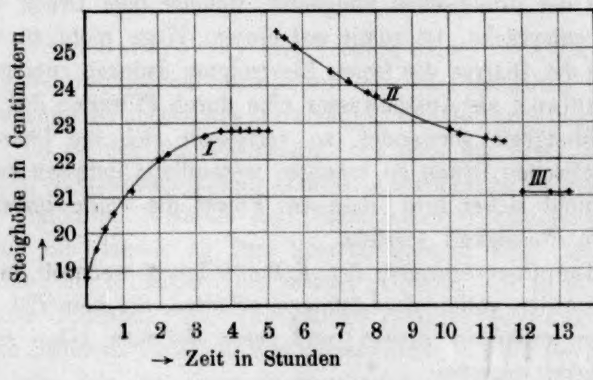


Fig. 2.

obachtungszeiten verzeichnet. Es stellt sich bei 22·79 cm ein falsches Gleichgewicht ein, weil das Steigen, bedingt durch den osmotischen Druck der Elektrolyte plus dem des Kolloids, gerade durch die Dialyse der Elektrolyte ausgeglichen wird (*I*).

Liess man das falsche Gleichgewicht sich von oben her einstellen, so bekam man nicht so gute Konstanz, weil hier keinerlei Kompensation, sondern nur eine Verlangsamung entsprechend der Langsamkeit der Dialyse erfolgt (*II*); auch liegt der nahezu konstante Wert, 22·50, tiefer als bei dem Gleichgewicht von unten. Der Unterschied von 3 mm Wassersäule würde indessen bei Messungen in Quecksilberhöhen leicht übersehen werden können. Die Einstellung von oben wurde dadurch bewirkt, dass man das Niveau des Aussenwassers erniedrigte. Kommt man schliesslich durch Erhöhen des Aussenniveaus der Einstellung des Pseudogleichgewichtes wieder entgegen, so erhält man wiederum scheinbare Konstanz (*III*), nur tiefer, weil inzwischen die Elektrolytdialyse

fortgeschritten ist. Eine lange Beobachtungsdauer kann indessen nicht über das Scheinbare dieser Gleichgewichtswerte im Zweifel lassen. Nach 215 Stunden war das Niveau in der Steigröhre auf 2 cm gesunken.

Das Bild, das wir auf Grund unserer vorstehenden Versuche von der Dialyse eines elektrolythaltigen Kolloids gewinnen, können wir kurz schildern wie folgt:

Der zuerst beobachtete osmotische Druck setzt sich aus dem des freien Elektrolyten und dem der elektrolytbeladenen Kolloidteilchen zusammen. Der freie Elektrolyt dialysiert sehr langsam, und gleichzeitig degeneriert das Kolloid unter Abgabe des adsorbierten Elektrolyten, bis schliesslich ein osmotischer Druck von nahezu Null und eine im Osmometer und Aussenwasser gleiche Leitfähigkeit erreicht wird. Ein konstanter Wert der osmotischen Steighöhe, welcher dem Druck des Kolloids selbst entspräche, ist somit auf diesem Wege nicht zu erhalten. Kommt man der Dialyse des freien Elektrolyten dadurch entgegen, dass man mit Duclaux als Aussenwasser eine durch Filtration des Kolloids erhaltene Flüssigkeit verwendet, so verbessert sich die Chance, den wahren osmotischen Druck zu erhalten, wesentlich; indessen kann man auch hier nicht sicher sein, dass das Filtrat die völlig unveränderte intermicellare Flüssigkeit vorstellt.

Das Adsorptionsvermögen der Kolloidteilchen wechselt in hohem Masse. Es wurden kolloidale Lösungen erhalten, die keinerlei Adsorptionsvermögen erkennen liessen, und deren Teilchen keine merkliche Eigenleitfähigkeit besassen.

Clausthal i. H, Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Bemerkungen zu der Arbeit der Herren G. Baborovsky und G. Kuzma: „Studie über das sogenannte elektrolytische Superoxyd des Silbers."

Von

Margrete Bose.

(Eingegangen am 16. 10. 09.)

Die Herren Baborovsky und Kuzma haben vor kurzem[1]) namentlich vom elektrolytischen Standpunkte aus das Verhalten und die Zusammensetzung der anodischen Zersetzungsprodukte von Silbersalzlösungen studiert. Es ist das ein Gegenstand, mit dem ich mich in einer vor vier Jahren publizierten Arbeit: „Zersetzungsvorgänge an der Anode bei einigen Thallium-, Wismut- und Silbersalzen"[2]) ebenfalls beschäftigt habe. Ich bin damals zu dem Resultat gelangt, dass der anodischen Abscheidung des Silberperoxyds sowohl in Nitrat- wie in Sulfatlösungen das gleiche Potential, also das gleiche Zersetzungsprodukt entspricht. Die kleine Differenz zwischen den beobachteten Werten des Zersetzungspunktes habe ich auf Flüssigkeitspotentiale zurückgeführt und schon damals den Schluss gezogen, dass, da nur ein einziger Zersetzungspunkt beobachtbar ist, es sich in beiden Fällen um dieselbe Substanz handle. Die Zusammensetzung der Substanz habe ich nicht untersucht, da Absorptionserscheinungen, die sich sowohl auf Salze wie auf abgeschiedenen Sauerstoff erstrecken können, mir von vornherein die Resultate einer analytischen Untersuchung als nicht einwandfrei erscheinen liessen.

Auch die Herren Baborowsky und Kuzma werden zu dem Resultate geführt, dass es sich bei der Elektrolyse stets primär wenigstens um dasselbe Produkt handle, für das sie durch Bestimmung des aktiven Sauerstoffs die Zusammensetzung Ag_3O_4 wahrscheinlich zu machen suchen.

Nun erwähnen die Herren Verfasser, denen die nahe Übereinstimmung der Entladungspotentiale der Produkte verschiedener Lösungen

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 48 (1909).
2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 237 (1905).

nur eine willkommene Bestätigung ihrer eigenen Schlüsse hätte sein können, meine Arbeit mit keinem Wort, und es könnte den Anschein erwecken, dass ihnen dieselbe unbekannt geblieben wäre, zumal sie sonst eine sehr vollständige Aufzählung der vorhandenen Literatur geben. Es scheint aber (wohl ungewollt) ein Vergessen meiner Arbeit stattgefunden zu haben, denn meine Arbeit ist den Herren Verfassern sehr wohl bekannt, da sie dieselbe seinerzeit in einer vorläufigen Mitteilung[1]) zitiert und auch bei ihrer Literaturzusammenstellung offenbar die meinige (l. c.) benutzt haben.

Ich glaubte, an dieser Stelle aber gerade wegen der schon vor vier Jahren von mir wahrscheinlich gemachten Identität der beiden Anodenprodukte auch auf meine Arbeit erneut hinweisen zu sollen, zumal dieselbe auch dem Herrn Gutbier entgangen zu sein scheint, der in einer Mitteilung betreffend „Erscheinungen bei der Elektrolyse von Wismutsalzlösungen[2]) meine Arbeit ebenfalls nicht erwähnt hat.

---

[1]) Z. f. Elektroch. **14**, 196 (1908).

[2]) Sitzungsber. d. physik.-med. Sozietät in Erlangen **39**, 172 (1907).

La Plata, Argentinien, Physikalisches Institut der Universität,
19. September 1909.

Photometrische Messungen an der gefärbten Bunsenflamme.

Von

E. Beckmann und P. Waentig.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 6. 09.)

1. Einleitung.

Die spektroskopischen Beobachtungen der gefärbten Bunsenflamme haben sich in der Praxis der chemischen Analyse noch nicht in dem Masse einzubürgern vermocht, wie es die ersten grossen Erfolge voraussetzen liessen. Der Grund hierfür mag zum Teil darin liegen, dass die Erscheinungen sich mehr und mehr komplizierten und von äussern Einflüssen sich abhängiger erwiesen, als anfangs vermutet wurde. Sowohl die Verbindungsform, als auch die Temperatur und Zusammensetzung der Flamme vermögen, wie sich gezeigt hat, die Metallspektren weitgehend zu beeinflussen. Auch erscheinen unsere Kenntnisse der physikalischen wie chemischen Vorgänge in der Flamme noch als unsicher und unvollständig.

Die Auffassung von Kirchhoff und Bunsen, welche annehmen, dass die selektive Strahlung der Metalldämpfe in der Hauptsache oder ausschliesslich einem thermischen Effekt zu verdanken sei, legte nahe, Unterschiede in der Intensität, Linienzahl usw., die sich bei den verschiedenen Versuchen ergaben, allein auf Temperaturunterschiede der Flammen, bzw. verschiedener Flammenteile zurückzuführen.

Von dieser Auffassung sind wohl die Arbeiten von Liveing und Dewar[1]), die ältern von Ch. de Watteville[2]), von P. Lenard[3]), von Gouy[4]) und H. Auerbach[5]) u. a. geleitet. Als deren Ergebnis können

[1]) Phil. Mag. (5) **18**, 161 (1884).

[2]) Compt rend. **135**, 1329 (1902); **138**, 346 (1904). — Phil. Trans. A. **204**, 139 (1905).

[3]) Ann. d. Phys. [4] **17**, 197 (1905).

[4]) Compt. rend. **86**, 878 (1878) u. Ann. Chim. Phys. [5] **18**, 5 (1879).

[5]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. usw. **7**, 30 (1909).

wir annehmen, dass das Energiemaximum eines Metallsalzspektrums sich durch Temperaturerhöhung nach dem ultravioletten Teil des Spektrums verschiebt, und dass mit Rücksicht auf die von Kayser und Runge beobachteten Gesetzmässigkeiten der Metallspektren, in den kältern Teilen der Flamme nur die Linien der sogenannten Hauptserie vorhanden sind, während in den heissern die sogenannten Nebenserien und der kontinuierliche Grund hervortreten. Auch die Unterschiede der Spektren von Metalldämpfen in Flammengasen, im elektrischen Funken und im Lichtbogen sind fast allgemein auf thermische Unterschiede zurückgeführt worden[1]).

Anderseits hat sich aber der Einfluss chemischer Faktoren auf die Erscheinungen in gefärbten Flammen erheblich bemerkbar gemacht. Schon Bunsen und Kirchhoff[2]) unterschieden zwischen Metall-, Haloid- und Oxydspektren und wiesen insbesondere nach, dass den Haloiden der Erdalkalien besondere Spektra zukämen, denen die Metall- und Oxydlinien fehlten. Mitscherlich[3]) untersuchte neben denen einer grossen Reihe anderer Metalle besonders die Spektren der Haloidverbindungen des Kupfers und fand, dass die Kupferhaloide verschiedene Spektren lieferten.

Gouy[4]) prüfte den Einfluss des Anions auf die Intensität der mit Alkalien und Erdalkalisalzen gespeisten Bunsenflamme und fand bei erstern einen geringen, bei letztern einen erheblichen Einfluss (vgl. die Tabelle bei Kayser, Spektroskopie I, S. 152).

Ein neues Moment brachte Arrhenius[5]) in die Betrachtungsweise über die Natur gefärbter Flammen, als er ihre Leitfähigkeit mass und in vielen Fällen ein den wässerigen Metallsalzlösungen analoges Verhalten beobachtete. Da er einen wesentlichen Einfluss des Anions nicht wahrnehmen konnte, so schloss er unter Annahme der Vorgänge:

$$\text{Metallsalz} + \text{Wasserdampf} = \text{freie Säure} + \text{Base},$$
$$\text{Base} = OH' + Me^{\cdot},$$

dass Leuchtkraft und Leitfähigkeit in der Hauptsache durch das positiv geladene Metallatom bedingt wäre. Besonders ist der Befund von Arrhenius, dass die Leitfähigkeit proportional der Quadratwurzel

---

[1]) Dass jedoch auch hierüber keineswegs Klarheit herrscht, betont Kayser in seiner Betrachtung über diesen Gegenstand (Handbuch der Spektroskopie, Leipzig, S. Hirzel 1902, Bd. II. S. 170 ff.).

[2]) Pogg. Ann. **110**, 161 (1860).

[3]) Pogg. Ann. **116**, 499 (1862); **121**, 459 (1864).

[4]) Loc. cit.

[5]) Wied. Ann. **42**, 18 (1891).

aus der Konzentration zunimmt, während nach Gouy das gleiche Gesetz für die Strahlungsintensität einer mit Salzstaub leuchtend gemachten Flamme gilt, für eine solche Annahme als beweisend angesehen worden. Der geringe Einfluss des Anions bei den Alkalien konnte nach Arrhenius insbesondere noch dadurch erwiesen werden, dass bei Zusatz verschiedener Mengen eines Kaliumsalzes zu einer $^1/_{36}$-norm. Lösung eines *Na*-Salzes mit anderm Anion die gemessenen Leitfähigkeiten so waren, als wenn die beiden in der Flamme gemischten Salzdämpfe Elektrolyte mit gemeinsamem Anion wären. Bei den Erdalkalien und Magnesium wird eine Art konvektiver Leitung als Ursache der Leitfähigkeit angenommen. Dieser ausserordentlich interessante Befund hat eine grosse Reihe weiterer Messungen an glühenden Salzdämpfen veranlasst, unter denen besonders die Untersuchungen von A. Smithells, M. Dawson und A. Wilson[1]), von J. Stark[2]), G. Moreau[3]) und G. Hemptinne[4]) genannt sein mögen, auf die an einer spätern Stelle dieses Berichtes zurückzukommen sein wird.

Bemerkenswert ist ferner eine Untersuchung von Schuler[5]), der in seinen Versuchen über die Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises von Alkalien und Erdalkalien durch Flammenfärbungen zu folgenden Schlüssen kam. Die Empfindlichkeit der Halogenverbindungen nimmt mit wachsendem Atomgewicht des betreffenden Halogens ab. Das Nitrat ist immer empfindlicher als das Sulfat oder Phosphat. Die Empfindlichkeit des Nitrates steht der des Jodides im allgemeinen nahe. Das sind alles Befunde, die sich jedenfalls hauptsächlich durch die verschiedene Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit der betreffenden Salze erklären lassen. Schon Crookes[6]) hat aus ähnlichen Gründen zur Erzielung grosser Intensitäten die Verwendung der Chlorate, Th. Edelmann[7]) den Zusatz von pikrinsaurem Ammonium empfohlen.

Der immer häufiger erfolgte Nachweis von Leuchterscheinungen an niedrig temperierten Stoffen, insbesondere der Nachweis des Zusammenhanges solcher Leuchterscheinungen mit chemischen Vorgängen (Chemilumineszenz), hat die Frage auftreten lassen, ob nicht auch das Leuchtvermögen von Metalldämpfen in Flammen zum Teil oder ganz

---

[1]) Phil. Trans. **192**, A. 89 (1899).
[2]) Physik. Zeitschr. **5**, 83 (1904).
[3]) Compt. rend. **135**, 898 (1902) und **138**, 1268 (1904).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 244 (1893).
[5]) Ann. d. Phys. [4] **5**, 931 (1901).
[6]) Chem. News **5**, 234 (1862).
[7]) Pogg. Ann. **149**, 119 (1873).

der direkten Verwandlung von chemischer Energie in Licht zu verdanken sei. Tatsächlich sind Pringsheim[1]) und C. Fredenhagen[2]) auf Grund ihrer Versuche Vertreter dieser Anschauung geworden. Während aber Pringsheim einen Reduktionsprozess als den wesentlichen Vorgang betrachtet, ist Fredenhagen geneigt, ihn in einer Oxydation zu erblicken. Dieser glaubt, im besondern bewiesen zu haben, dass die Linien der Hauptserien der Alkalimetalle und z. B. auch die grüne Linie des Thalliums ihre Existenz einem Oxydationsvorgang verdanken, den Fredenhagen entsprechend der Formulierung:

$$Me \rightleftarrows O$$

annimmt, während die Linien der Nebenserien nach seiner Ansicht dem Metall zukommen. Er glaubte, dies beweisen zu können, indem er das Fehlen der Hauptserien in *O*-freien Flammen zeigte, dass diese Strahlungsart nur da im Bunsenbrenner auftrat, wo Sauerstoffüberschuss anzunehmen war, und dass bei der Erhitzung der Metalle in Vakuumröhren dieselbe erst bei höhern Temperaturen in die Erscheinung trat, wenn also anzunehmen ist, dass die, aus Glas bestehende, Gefässwand durch die Metalldämpfe chemisch angegriffen wird. Auerbach und de Watteville[3]) kommen dagegen auf Grund ihrer Versuche über den Einfluss der Zusammensetzung des verbrennenden Gasgemenges auf die Natur des Eisen- und Cäsiumspektrums zu ähnlichen Anschauungen wie Pringsheim[4]). Die erwähnten Versuche von H. Auerbach[5]) erstrecken sich auch auf verschiedene Flammenarten, doch steht er offenbar auf dem Standpunkt, dass man es mit einem Temperatureffekt zu tun hat, der nur sekundär, bzw. mittelbar gewisse chemische Änderungen veranlasst. So wurden die Anomalien bei den Spektren des Metalles der Eisengruppe dadurch erklärt, dass die Bunsenflamme die Salze einfach verdampft, während das Leuchtgasluftgebläse infolge seines *O*-Überschusses z. B. Halogenide in schwer verdampfbare Oxyde überführt, die erst bei der Temperatur des Leuchtgas-Sauerstoffgebläses zu verdampfen imstande sind.

Diese kurze Übersicht möge genügen, zu zeigen, wie mannigfaltig die Vorgänge sind, die in einer gefärbten Bunsenflamme stattfinden können, und wie sie auch sämtlich herangezogen wurden, um Verschiedenheiten der Emissionsspektra zu erklären. In dieser Hinsicht sind Arbeiten, die sich das Studium der chemischen und thermischen Verhält-

[1]) Wied. Ann. **45**, 428 (1892).
[2]) Ann. d. Phys. [4] **20**, 133 (1906).
[3]) Compt. rend. **144**, 1338 (1907); **145**, 1266 (1907); **146**, 748, 859, 962, 1389 (1908).
[4]) Loc. cit.
[5]) Loc. cit.

nisse in der Flamme zur Aufgabe gemacht haben, wie diejenigen von Haber und Richardt[1]), von Kahlbaum und Schulze[2]) und Ch. Féry[3]) für den besprochenen Gegenstand von hohem Wert[4]).

Neben diesen Fragen haben jedoch auch die apparativen Schwierigkeiten, welche bei messenden Versuchen sich zeigten, die Verzögerung in der Entwicklung und Erledigung der Probleme, welche die Erscheinungen in gefärbten Flammen mit sich bringen, bedingt.

Die von Bunsen angegebene Methode, die Substanz mittels eines Platinöhrs in die Flamme einzuführen, hat für die qualitative Beurteilung unleugbar grosse Vorzüge. Die Substanz wird der Flamme direkt, oder bei Lösungen nach Verdunstung des Lösungsmittels an der erhitzten Stelle in grösster Konzentration dargeboten und vermag auch bei Substanzmischungen infolge fraktionierter Verdampfung verschiedene Körper nacheinander erkennen zu lassen. Für eine ruhige Beobachtung und Beurteilung der Intensität ist aber eine gleichmässige konstante Färbung der Flamme Voraussetzung.

Wie der eine von uns berichtet hat[5]), lässt sich, soweit die qualitative Beobachtung in Betracht kommt, Salzstaub der Lösungen durch Einpressen von Gasen mittels poröser Körper durch elektrolytische oder chemische Gasentwicklung oder durch Versprühen nach Art der Inhaliervorrichtungen in befriedigenderweise der Flamme zuführen. Für quantitative Versuche haben Gouy, Ebert, Pringsheim, Arrhenius und de Watteville sämtlich die Einführung von Salzstaub mittels sogenannter Zerstäuber verwendet. Aber schon Arrhenius machen unkontrollierbare Störungen im regelmässigen Arbeiten des Zerstäubers zu schaffen, und de Watteville sieht sich veranlasst, einen ziemlich komplizierten Gasdruckregulator zwischen Zerstäuber und Brenner einzuschalten, um

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **38**, 5 (1904).

[2]) Ber. d. d. physik. Ges. **4**, 239 (1906).

[3]) Compt. rend. **137**, 909 (1903).

[4]) Erwähnt seien hier auch die Arbeiten N. Lockyers (Studien zur Spektralanalyse, Leipzig 1869), der allerdings die Emissionsspektra nicht in der Flamme, sondern im Induktionsfunken untersuchte. Er zeigte, dass das spektral zerlegte Bild der Funkenstrecke zwischen den Elektroden und dem zu untersuchenden Metall („Methode der kurzen und langen Linien") durch die Gegenwart eines andern (Legierung) wesentlich beeinflusst wird, und entwirft auf Grund dieser Tatsache ein Programm zu einer quantitativen Spektralanalyse der Legierungen.

[5]) E. Beckmann: Abhandl. d. math. phys. Klasse d. Kgl. S. Ges. d. Wiss. **26**, I, 1 (1900); Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 593 (1900); **35**, 443, 653 (1900); **57**, 641 (1907). — Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 561, 573 (1907). — Zeitschr. f. chem. Apparatenk. **2**, 67 (1907). — In diesen Abhandlungen ist auch die fremde Literatur bereits berücksichtigt.

konstante Flammen zu erhalten. In neuester Zeit hat er, wie auch Hemsalech, die Gouysche Methode verlassen und zerstäubt die Metalle, bzw. ihre Salze auf trockenem Wege mit Hilfe des durch eine Kapazität verstärkten Induktionsfunkens. Der gebildete Staub wird der Flamme durch den das Zerstäubungsgefäss passierenden Gasstrom zugeführt. Wir haben diese Versuche wiederholt und bestätigen die Erzielung ausserordentlich starker Wirkungen auch mit mässig grossem Induktorium. Anderseits aber muss betont werden, dass die Überführung des Untersuchungsmaterials in eine elektrisch leitende Form nur in beschränktem Masse möglich ist, und die damit verbundenen Änderungen durch elektrische und thermische Einflüsse noch unbekannter Natur sind.

Erwähnt seien die neuerlich von Meisenbach[1]) und von Höller[2]) verwandten Methoden, bei denen mit dem Salz getränktes Papier in Form einer Zigarette durch eine mechanisch-automatische Vorrichtung allmählich in die Flamme eingeschoben wird. Auerbach[3]) hat bei seinen photographischen Aufnahmen eine ähnliche Vorrichtung gebraucht, doch kann für photometrische Messungen eine solche Anordnung kaum als ausreichend bezeichnet werden. Im Fall der Verwendung des Bunsenbrenners benutzt letzterer den Beckmannschen Winkelzerstäuber[4]).

2. Vorversuche.

Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit H. Kämpfe[5]) bereits im Jahre 1900 photometrische Messungen an der Bunsenflamme ausgeführt. Sie sind a. a. O. eingehend beschrieben. Bei dem zuerst angewendeten Verfahren wird der Staub durch Druckkerzen erzeugt und direkt der brennenden Flamme durch geeignete Vorrichtungen zugeführt[6]), im andern tritt an Stelle dieser Apparatur ein dem Gouyschen ähnlicher Zerstäuber[7]). Die Zuführung des Staubes erfolgt durch die zum Betrieb des Zerstäubers erforderliche Druckluft, welche, an den seitlichen Öffnungen des Bunsenbrenners eintretend, sich mit dem Leuchtgas vor dessen Verbrennung mischt. Es konnte auf diese Weise die

---

[1]) Zeitschr. f. wissensch. Photogr. **6**, 258 (1908).
[2]) Daselbst **6**, 217 (1908).
[3]) Loc. cit.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 471 (1902).
[5]) E Beckmann u. H. Kämpfe, Dissertation Leipzig 1901.
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 444, Fig. 8 (1900).
[7]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 468 u. 469, Fig. 22 u. 23 (1900).

von Gouy gefundene Gesetzmässigkeit, dass die Intensität der Flammen der Quadratwurzel aus der Salzkonzentration in der Lösung annähernd proportional ist, bestätigt werden. Ferner ergab sich, dass der Salzverbrauch in der Flamme der Konzentration der Lösung ungefähr proportional ist, welch letztere nach einer noch später darzustellenden Methode direkt ermittelt wurde. Auf Grund dieser Feststellung konnte dann an die quantitative Bestimmung des Gehaltes einer Lösung durch Vergleich mit einer solchen von bestimmtem Gehalt gegangen werden. Unter Anwendung des Lummer-Brodhunschen Kontrastphotometers[1]) ergab sich allerdings, dass die Konzentrationen, in denen das wirksame Metall in der zerstäubenden Lösung vorhanden sein musste, um noch einigermassen mit diesem Instrument messbare Flammenfärbungen zu geben, ziemlich beträchtlich und für die einzelnen Metalle wesentlich verschieden waren. Es muss enthalten:

Calciumlösung	2·0%	Metall
Strontiumlösung	8·7%	„
Lithiumlösung	2·0%	„
Natriumlösung	0·3%	„
Baryumlösung	8·0%	„

Bei Verwendung des Glanschen Spektralphotometers zur quantitativen Ermittlung des Salzgehaltes von Alkali- und Erdalkalilösungen konnten dann ganz schöne Annäherungswerte an die tatsächlich vorhandenen Konzentrationen erhalten werden, vorausgesetzt, dass mit den Konzentrationen nicht zu tief gegangen wurde.

Weitere Versuche in dieser Richtung wurden mit dem unterdessen von E. Beckmann konstruierten Winkelzerstäuber[2]) in Gemeinschaft mit O. Liesche ausgeführt[3]). Beabsichtigt war, zwei Flammen herzustellen, die bei gleicher Konzentration im Winkelzerstäuber die gleiche Intensität lieferten. Dann konnte bei Ersatz der Lösung des einen Zerstäubers durch eine Lösung von gemessenem Gehalt und Verdünnung dieser, bis wiederum gleiche Helligkeit der Flammen eingetreten war, leicht der Salzgehalt der unbekannten Lösung ermittelt werden. Die Herstellung zweier solcher gleich wirkender Flammen war mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Die Abhängigkeit der Gleichheit der Flammen von Gas- und Luftdruck machte die Einschaltung von Druckluftregulatoren und Windkessel und eine Kontrolle der Drucke durch Manometer erforderlich, welche die Apparatur sehr komplizierten,

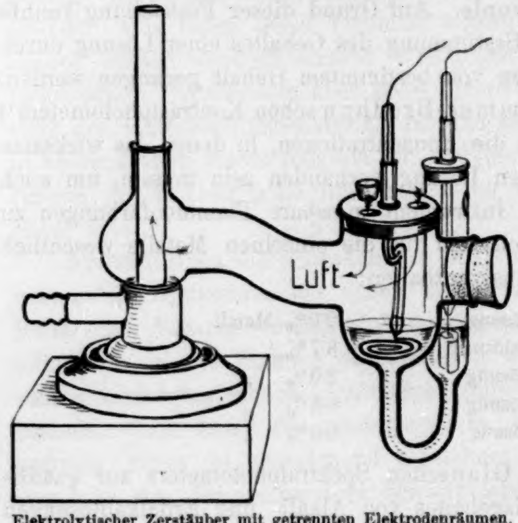
[1]) Zeitschr. f. Instrumentenk. **9**, 461 (1889); **10**, 119 (1890).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 465 (1902).

[3]) Nicht veröffentlichte Versuche.

und auch dann liessen sich z. B. bei Chlorcalcium nur Unterschiede in der Konzentration von ca. 4% mit einiger Sicherheit feststellen.

Auch die sogenannte elektrolytische Zerstäubung[1]) ist für quantitative Zwecke nicht geeignet, selbst wenn man durch eine passende Anordnung und Form der Elektroden (vgl. die beigegebene Fig. 1) dafür sorgt, dass das entwickelte Gas für alle Salze gleichartig ist und möglichst ausgiebig zur Tröpfchenbildung ausgenutzt wird, und weiterhin vorsieht, dass die vom Brenner angesogene Luft den Flüssigkeitsnebel möglichst vollständig mitführt. Wählt man die an sich wirksamere Wasserstoffentwicklung an der Kathode, so ist z. B. das Nitrat nicht zu verwenden. Die doppelte Stromstärke bei kommutiertem Strom, welche dieselbe Menge Sauerstoff wie vorher Wasserstoff liefern sollte, zeigt nicht dieselbe Wirkung. Zeitliche Änderungen infolge von Änderung des Widerstandes im Elektrolyten traten rasch auf. Von wesentlichem Einfluss auf die Bläschenbildung ist die Beschaffenheit der Elektroden und hier ganz besonders geringe Verunreinigung der Elektrolyten.



Elektrolytischer Zerstäuber mit getrennten Elektrodenräumen.
1/4 wirkl. Grösse.

Fig. 1.

Zum Winkelzerstäuber zurückgekehrt, ersetzten wir darauf das bisher verwendete Wasserstrahlgebläse durch ein solches mit elektrischem Antrieb, um die Luftzufuhr gleichmässiger zu gestalten. Die hauptsächlichen Schwankungen waren jedoch auf Rechnung des Zerstäubers zu setzen. Bei längerm Betrieb, vor allem bei Anwendung konzentrierterer Lösung trat teilweise oder gänzliche Verstopfung der vertikalen Zerstäubungsdüse durch Abscheidung des gelösten Stoffes ein. Wir vermieden dies, indem wir die zugeführte Luft, soweit erforderlich, durch Wasserdampf sättigten, indem wir sie durch mit feuchten Tonscherben

---

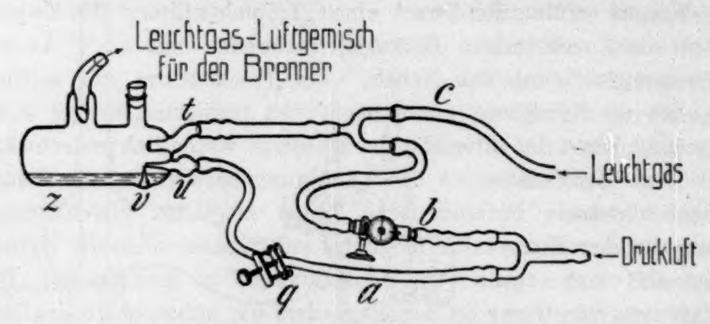
[1]) E. Beckmann, Z. f. Elektroch. 5, 327 (1899), und Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 457 (1900).

gefüllte Tonröhren, welche teilweise im Wasser lagen, leiteten. Das verdunstende Wasser wurde von aussen durch den porösen Ton selbsttätig ersetzt. Weiter erwies sich als zweckmässig, dem gebildeten Sprühnebel Gelegenheit zu geben, homogener zu werden. Eine einfache Verlängerung der Rohrleitung zum Brenner hatte den gewünschten Erfolg nicht, dagegen erfüllte den Zweck eines „Tröpfchenfilters" das Zwischenschalten eines weitlumigen Gefässes, verbunden mit einer Änderung der Strömungsrichtung des Nebels. Ein Trockenturm mit seitlichem Tubus, den die Nebel von unten nach oben passierten, erwies sich als zweckmässig, ohne die Intensität der Flammen wesentlich zu schwächen

Weitere Modifizierungen der Anordnung bezweckten, die Flammen des Bunsenbrenners in allen ihren Teilen möglichst gleichförmig zu machen und ihre Temperatur möglichst zu erhöhen, ohne die Natur der Flamme als einer sogenannten Bunsenflamme zu modifizieren. Durch Betrachtungen von Gouy ist dargelegt, dass die heisseste Bunsenflamme diejenige darstellen wird, in der Leuchtgas und Luft in stöchiometrischem Verhältnis vorhanden sind. Ein solches Gemenge ist aber explosiv, und ein Brenner, an dem ein solches Gemisch zur Entzündung käme, würde durchschlagen. Man kann ein luftreicheres, eine heissere Flamme lieferndes Gemenge, als es im Bunsenbrenner zur Verwendung kommt, erzielen, ohne besondere Vorsichtsmassregeln, wenn man die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gasgemisches erhöht oder die Gase erst an der obern Brenneröffnung mischt. Dies ist beim Teclubrenner, bzw. bei der Luftgebläseflamme möglich. Bei Brennern, an denen das Gasgemisch in ruhiger Flamme verbrennt, muss die Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase grösser sein als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung. Die Zone, in welcher die Verbrennung einsetzt, ist durch den Mantel des dunkeln Kegels gegeben, der in jeder Bunsenflamme sichtbar ist. Verhindert man das Durchschlagen der Flamme durch Verschliessen der obern Brenneröffnung mit einem Drahtnetz aus Eisen (nicht Platin, siehe weiter unten S. 407), so kann man durch Verstärkung der Luftzufuhr, ohne der Flamme den Charakter der ruhig brennenden Bunsenflamme zu nehmen, den dunkeln Kern zum Verschwinden bringen, also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung erhöhen. Dass eine solche Flamme (vgl. weiter unten, Figg. 6 und 8) heisser ist als eine gewöhnliche Bunsenflamme, lässt sich leicht zeigen, indem in ihr ein ziemlich starker Platindraht ($^1/_4$ mm Durchmesser) mit Leichtigkeit schmilzt. Färbt man eine solche Flamme durch Sprühnebel, so leuchtet sie nicht nur intensiver wie die gefärbte gewöhnliche Bunsenflamme, sondern sie zeigt auch eine ihrer ganzen

Ausdehnung nach fast homogene leuchtende Fläche und ist besonders in ihren breiten Teilen frei von dem an der Bunsenflamme störenden dunkeln Kern.

Die gleichmässigere Mischung von Leuchtgas und der die Sprühnebel enthaltenden Druckluft wurde auf dem folgenden Wege angestrebt.



Zerstäuber für Anwendung von Leuchtgas und Luft in beliebiger Mischung.
$^1/_4$ wirkl. Grösse.

Fig. 2.

Anstatt, wie das bei dem elektrolytischen Verfahren der Fall war, die Luft mit dem Zerstäubungsnebel anzusaugen oder wie bei den bisherigen Versuchen mit Druckluftzerstäubung sie einzupressen, so dass die Vereinigung und Mischung der Gase erst in der Brennerröhre eintritt, wurden jetzt die Gase schon in der Zerstäubungsröhre gemischt, und das Gemisch dem Brenner zugeführt (Fig. 2). Das wurde erreicht, indem die Zerstäubungsröhre *z* noch einen Tubus *t* direkt über dem die wagerechte Düse bildenden Tubus *u* erhielt, durch den das Leuchtgas in konstantem Strom über die Oberfläche der zerstäubenden Flüssigkeit geführt wurde. Da die aus der Zerstäubungsdüse strömende Druckluft nicht genügte, der Flamme den oben näher beschriebenen Charakter zu geben, so war hinter dem Windkessel von der Luftleitung *a* eine Abzweigung *b* nach der Gasleitung *c* angebracht, die es ermöglichte, dem Zerstäuber durch die obere Öffnung mehr Luft zuzuführen.

Das Ingangsetzen der Apparatur gestaltete sich nun so, dass zunächst die Gasleitung geöffnet, und das ausströmende Gas entzündet wurde. Dann öffnete man einen zwischen dem untern Tubus *v* und Windkessel befindlichen Quetschhahn *q*, wodurch die Flamme allmählich entleuchtet und gefärbt wurde, und führte nun durch Öffnen eines an der Abzweigung *b* befindlichen Präzisionshahnes noch so viel Luft der Flamme zu, dass die dunkle Zone verschwand, und das Licht seine grösste Helligkeit erhielt. Die leicht bewegliche Flamme war durch

einen 30 cm hohen und 65 mm lichte Weite besitzenden Schornstein, der in der Flammenhöhe einen 110 mm langen und 26 mm breiten Schlitz besass, geschützt. Der Brenner war ein einfaches Messingrohr von 153 mm Länge und 23 mm lichter Weite, in das, von unten durch einen Kork gehalten, das im rechten Winkel gebogene Gaszuleitungsrohr von 6 mm lichter Weite 26 mm in das Brennerrohr hineinragte. Die obere Öffnung ist durch ein Eisendrahtnetz bedeckt (vgl. weiter unten Figg. 6 und 8). Es können natürlich auch Brennerrohre von andern Abmessungen benutzt werden, denen aber dann die andern Brennerteile und die Grösse des Luftdruckes angepasst werden müssen. Statt Messingröhren sind auch solche von Glas oder Porzellan verwendbar, doch leitet ein Metallrohr die Wärme vom Drahtnetz am besten ab, worin ja seine Schutzwirkung besteht. Ein weiterer Vorzug dieser Anordnung ist, dass man in ihr ein Mittel hat, eine farbige Flamme in ihrer Intensität sehr weitgehend zu regulieren. Die Versuche mit diesem Apparat lieferten zunächst befriedigende Ergebnisse. Die Flammenintensität, die mit normalen Lösungen erzielt wurde, erschien ausserordentlich vergrössert. Sie betrug das Fünf- bis Sechsfache und übertraf diejenige der Vergleichslampe beträchtlich. Damit war natürlich die optische Einstellung des Lummer-Brodhunschen Photometers wesentlich erleichtert. Auch die Konstanz der Leuchtkraft schien wesentlich gebessert. In vier Versuchen, deren jeder eine halbe bis zwei Stunden dauerte, ergaben sich folgende Mittelwerte für die Intensität:

I. Versuch:	1·313	
II. „	1·361	Mittel: 1·325.
III. „	1·294	
IV. „	1·332	

Die grössten Abweichungen bei Einzelablesungen in diesen vier Versuchen waren 1·249 und 1·401, also eine Abweichung von 5·7 % des Gesamtmittels nach unten, bzw. nach oben.

Beachtenswert ist jedoch, dass die ersten Ablesungen nach Ingangsetzen der Apparatur ausser acht gelassen werden müssen, da sie immer niedrigere Werte ergeben. Dies liegt offenbar daran, dass die nebelfreie Luft aus den vor dem Zerstäuber befindlichen Teilen des Apparates erst verdrängt werden muss, und da vielleicht auch die Absorption der Nebel an den Wandungen zunächst eine grössere ist, als bis alle Teile eine gewisse Benetzung erfahren haben. Ferner dürften die Versuche kaum länger als in der angegebenen Zeit konstante Flammen liefern, denn es ist schwer ausführbar, die Feuchtigkeit der Luft und

des Gases derart zu bemessen, dass auch in längern Zeiträumen keine Konzentrationsänderung eintritt.

Trotz aller dieser Vorsichtsmassregeln kommen jedoch manchmal grössere Unregelmässigkeiten vor, die einen doppelten Grund zu haben scheinen, soweit die zahlreichen, hierüber angestellten Versuche Aufschluss geben. Einmal nämlich traten kleine Schwankungen im Druck ein, die, entweder durch Verstopfung der Düse oder unregelmässiges Arbeiten der Pumpe veranlasst, sich leicht an dem veränderten Bild der Flamme (Auftreten des dunklen Kernes) erkennen und nur durch geringe Änderung der Einstellung des Präzisionshahnes sich beseitigen lassen. Auch an dem eingeschalteten Manometer sind derartige Schwankungen merklich. Bisweilen scheinen auch unaufgeklärte Änderungen in der Wirkungsweise des Zerstäubers aufzutreten. In solchem Fall ist es am zweckmässigsten, den Versuch zu unterbrechen, den Zerstäuber gründlich zu säubern, mit neuer, vollständig klarer Lösung zu beschicken und den Versuch von neuem zu beginnen.

Immerhin war es für vergleichende quantitative Versuche sehr misslich, der Methode nicht Herr zu sein, und unser Bestreben ging dahin, eine sicherere Zerstäubungsmethode ausfindig zu machen.

3. Neue Apparatur mit Zentrifugalzerstäuber.

Wir haben deshalb versucht, den Apparat weiter zu verbessern, und nach vielen Vorversuchen ist es uns unter Verwendung der Zentrifugalkraft gelungen, eine Vorrichtung zur Erzeugung konstanter und reproduzierbarer gefärbter Flammen zu konstruieren, welche die im nachfolgenden mitgeteilten Messungen mit ausreichender Genauigkeit auszuführen gestattete und, einmal fertig gestellt, an Einfachheit der Handhabung kaum etwas zu wünschen übrig lässt.

Die Versuchsanordnung enthält zwei prinzipielle Änderungen, die, bevor der Apparat im ganzen beschrieben werden soll, kurz hervorgehoben werden mögen.

Erstens ist statt Druckluftzerstäubung für quantitative Zwecke eine schnell rotierende Scheibe verwandt worden, auf welche die zu zerstäubende Flüssigkeit tropft. Durch Zentrifugalkraft wird die auf der Scheibe befindliche Flüssigkeit vom Rande abgeschleudert und zerteilt sich hier zum Teil in einen feinen Nebel[1]). Die von einem Elektromotor in Rotation versetzte Scheibe dreht sich in einem von Leucht-

[1]) Die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft bringt einen Apparat, System Prött, für Befeuchtung und Durchmischung von Zimmerluft in den Handel, bei welchem ebenfalls Zentrifugalkraft zur Zerstäubung benutzt wird.

gas durchsetzten Glasgefäss, aus welchem der Gasstrom den gebildeten Nebel mit hinwegführt, während die grössern Tropfen an die Gefässwand anprallen, an dieser ablaufen und am Boden sich ansammeln. Die Menge des gebildeten Nebels ist abhängig von der Grösse und Geschwindigkeit der rotierenden Scheibe, Bedingungen, die leicht konstant zu halten sind, ferner von der Menge der Flüssigkeit, die pro Zeiteinheit auf die Scheibe kommt, d. h. der Tropfenzahl pro Minute. Auch diese Tropfengeschwindigkeit konnte konstant gehalten, bzw. durch einfache Vorrichtung in ausreichender Weise regulierbar, bzw. reproduzierbar gemacht werden, worauf noch gelegentlich der Erwähnung der mit dem Apparat angestellten Vorversuche zurückzukommen sein wird.

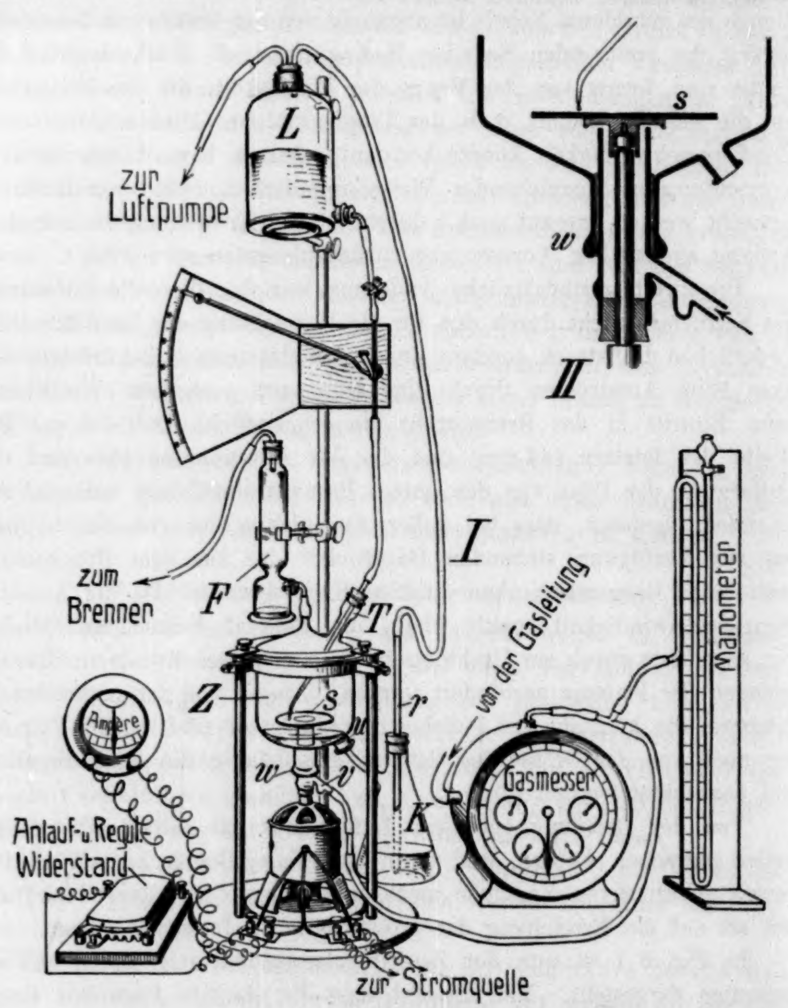
Die zweite grundsätzliche Änderung war die, dass die Zuführung des Salznebels nicht durch den für die Beleuchtung der Gasflamme erforderlichen Luftstrom, sondern durch den Gasstrom selbst erfolgte, der dann beim Ausströmen durch eine Düse von geeigneter Weite und beim Eintritt in das Brennerrohr die erforderliche Luft ansog. Die Weite des letztern (44 mm) und die der Ausströmungsdüse und die Entfernung der Düse von der untern Brennerrohröffnung waren so zueinander abgepasst, dass bei voller Ausnutzung des von der Leitung aus zur Verfügung stehenden Gasdruckes das aus dem Brennerrohr austretende Gasgemisch ohne dunklen Kegel brannte. Da die Ausströmungsgeschwindigkeit relativ klein, die Flamme keine „rauschende“ war, so musste durch ein Drahtnetz bestimmter Maschenweite ein Durchschlagen der Flamme verhindert werden. Ausser von den angegebenen Faktoren, die konstant und beliebig reproduzierbar sind, ist die Flamme nur noch von der Grösse des Gasdruckes abhängig, die genau reguliert und beobachtet werden kann.

Von der Beladung auch des Luftstromes mit Salzstaub ist einstweilen abgesehen worden, weil darin eine Komplikation lag, und es für unsere quantitativen Versuche mehr auf Konstanz und Reproduzierbarkeit als auf die Erreichung der grösstmöglichen Intensität ankam.

In Fig. 3 I ist nun der Zentrifugalzerstäuber mit seinen Nebenapparaten dargestellt. Man erkennt, dass die gesamte Apparatur ziemlich kompliziert ist, doch glauben wir kaum, dass hier, wo es sich um reproduzierbare photometrische Messungen handelt, dieselbe Apparatur vereinfacht werden kann, ohne Kontrollierbarkeit der einzelnen Versuchsbedingungen und Reproduzierbarkeit der Intensität einer mit Salzstaub gefärbten Flamme zu beeinträchtigen.

Um zunächst den Weg des Leuchtgases zu verfolgen, so tritt dies, von dem Hahn der Gasleitung kommend, durch den Gasmesser, passiert

dann ein T-Rohr, dem ein Manometer angeschlossen ist, und tritt nun von unten durch das seitliche Rohr *v* in das eigentliche Zerstäubungsgefäss *Z* direkt unter der rotierenden Scheibe *S* ein. Das Gas verlässt



Zentrifugalzerstäuber mit Nebenapparaten. $^1/_{14}$ wirkl. Grösse.

Fig. 3.

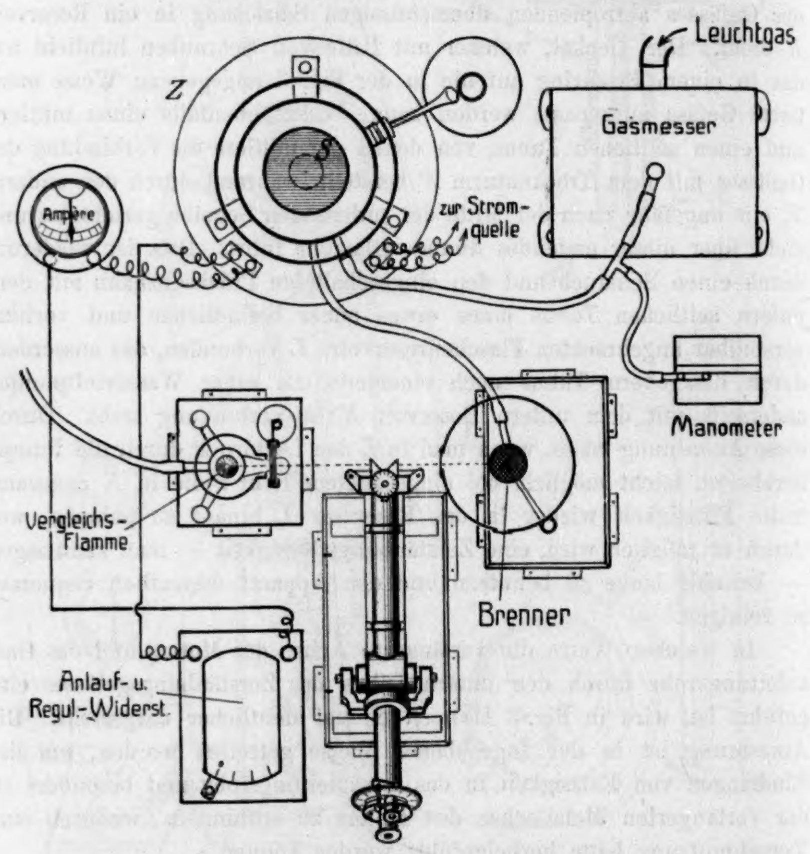
den Zerstäuber durch einen Tubus im Deckel, der durch ein knieförmig gebogenes Rohr mit dem untern seitlichen Tubus eines schon früher als „Tröpfchenfilter“, S. 393 beschriebenen kleinen Trockenturmes *F* verbunden ist, aus dem das mit Salzstaub beschickte Gas dann in den Schlauch eintritt, der zum Brenner führt.

Als Zerstäubungsgefäss dient ein exsikkatorähnliches Gefäss *Z* mit aufgeschliffenem Deckel, das an seiner Unterseite an Stelle des Fusses einen weiten, senkrecht nach unten gerichteten Tubus *w* und seitlich einen schräg abwärts gerichteten Tubus *u* besitzt. Durch erstern erfolgt der Gaszutritt neben der die rotierende Scheibe tragenden Achse des Motors, während der andere, *u*, dem Abfluss der von den Wänden des Gefässes abtropfenden überschüssigen Salzlösung in ein Reservoir *K* dient. Der Deckel, welcher mit Hilfe von Schrauben luftdicht auf das in einem Eisenring auf die in der Fig. 3 angegebene Weise montierte Gefäss aufgepasst werden kann, besitzt ebenfalls einen mittlern und einen seitlichen Tubus, von denen der mittlere die Verbindung des Gefässes mit dem Trockenturm *F* herstellt, während durch den andern, *T*, ein ungefähr nach der Mitte der rotierenden Scheibe gerichtetes und dicht über dieser endendes dünnes Glasrohr führt. Dies ist wiederum durch einen Schlauch und den eingeschalteten Präzisionshahn mit dem untern seitlichen Tubus eines etwas höher befindlichen und vertikal verstellbar angebrachten Flaschenreservoirs *L* verbunden, das ausserdem durch den obern Tubus noch einerseits mit einer Wasserluftpumpe, anderseits mit dem untern Reservoir *K* in Verbindung steht. Durch diese Anordnung ist es, wenn man in *L* den Luftdruck durch die Pumpe herabsetzt, leicht möglich, bei eingesenktem Rohr *r* die in *K* angesammelte Flüssigkeit wieder in das Reservoir *L* hinauf zu pumpen, wodurch es möglich wird, eine Zerstäubungsflüssigkeit — man kann sagen — beliebig lange zu benutzen und den Apparat wesentlich bequemer zu reinigen.

In welcher Weise die verlängerte Achse des Motors und das Gaszuleitungsrohr durch den untern Tubus des Zerstäubungsgefässes eingeführt ist, wird in Fig. 3 II noch einmal deutlicher dargestellt. Die Anordnung ist in der angegebenen Weise getroffen worden, um das Eindringen von Flüssigkeit in das Gaszuleitungsrohr und besonders zu der verlängerten Metallachse des Motors zu verhindern, wodurch eine Verschmutzung hätte herbeigeführt werden können.

Der Motor wurde von der Werkstatt für Präzisionsmechanik, Fritz Köhler, Leipzig, geliefert, der auch die Montierung des Apparates nach unsern Angaben ausführte. Es war ein Nebenschlussmotor mit vertikaler Achse und Wicklung für hohe Tourenzahl. Die Vertikalachse lief zur Verminderung der Reibung auf einer Kugel. Der Regulierwiderstand gestattet, dem Motor verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeit zu geben. Um bei den von uns angewandten Dimensionen der Scheibe eine wirksame Zerstäubung zu erzielen, ist es notwendig, die

Tourenzahl gross zu nehmen, was sich bei der ausserordentlich geringen Arbeit, welche der Motor zu leisten hat, bei geeigneter Anordnung ohne Schwierigkeit erreichen lässt. Die Umdrehungszahl pro Minute betrug 3150—3454. Der Motor wurde direkt an die 110 Volt Leitung des Strassennetzes angeschlossen, und sein regelmässiger Gang durch ein in den Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter kontrolliert.



Anordnung der Apparatur zur Photometrie gefärbter Flammen.

Fig. 4.

Die Anordnung zur Ausführung der photometrischen Messungen ist in Fig. 4 dargestellt. Als Photometer diente ein Königsches Polarisationsphotometer in der Martens-Grünbaumschen Neukonstruktion [1]), als Vergleichslampe eine dem Instrument beigegebene kleine Auerlampe, deren Helligkeit durch vorgeschaltete Matt-, bzw. Milch-

[1]) Vgl. Ann. d. Phys. [4] 12, 984 ff. (1903).

gläser herabgesetzt werden konnte. Die an den horizontal nebeneinanderliegenden Spalten befindlichen Reflektionsprismen gestatteten die Aufstellung der Vergleichsauerlampe und des Bunsenbrenners links, bzw. rechts von dem Photometer. Beide Brenner waren mit lichtdichten Schirmen umgeben, um störendes Licht von dem Auge des Beobachters fern zu halten. Beim Bunsenbrenner diente die Einrichtung gleichzeitig dazu, ein ruhiges Brennen der Flamme zu gewährleisten. Dieser Schirm besass seitlich noch eine verschliessbare Öffnung, die gestattete, Form und Farbe der Flamme direkt zu beobachten. An der den Photometerprismen zugekehrten Seite des Schutzzylinders befand sich ferner in mittlerer Höhe der Flamme ein Ausschnitt von 23 mm im Geviert, durch den das Licht der Bunsenflamme dem Prisma des Photometers zugestrahlt wurde. Es versteht sich von selbst, dass die zwei Flammen, sowie das Photometer während aller vergleichbarer Messungen unverrückbar in ihrer Lage festgehalten wurden.

Die Helligkeit der Vergleichsauerlampe wurde mit der Hefnerlampe verglichen, wodurch einerseits ihre Konstanz, anderseits der Einfluss der vorgeschalteten Gläser kontrolliert werden konnte.

4. Neue Beobachtungen.

(Mitbearbeitet von cand. chem. K. Böttcher.)

A. Orientierende Versuche.

An diese Konstruktion der Apparatur schloss sich eine Anzahl von Vorversuchen an, welche den Einfluss absichtlich hervorgerufener und zufälliger Veränderungen in den Bedingungen auf die Intensität der gefärbten Flammen kennzeichnen sollten.

Was die Natur der Flammen anlangte, so wurde diese nicht variiert, also sowohl Form und Anordnung der Brennerteile als auch Art des Brennmaterials, das Leuchtgas der städtischen Leitung, immer beibehalten. Es hätte nahe gelegen, um einfachere chemische Verhältnisse in der Flamme zu schaffen, statt des immerhin kompliziert zusammengesetzten Leuchtgases ein einheitliches Gas, etwa Wasserstoff oder ein Gemisch genau definierter Zusammensetzung zu benutzen. Die gleichmässige Färbung einer Wasserstoffflamme gelingt jedoch nicht auf dieselbe Weise, wie sie soeben für die Bunsenflamme beschrieben wurde, und ebenso schwierig ist es, eine gleichmässig gefärbte Knallgasflamme zu erzielen, die sich für photometrische Messungen eignet.

Der Gasdruck blieb während der Versuchsdauer und auch von einem Versuchstag zum andern — die Versuche wurden im allgemeinen

zwischen 10 Uhr vormittags und 6 Uhr abends ausgeführt — ausreichend konstant. Da die Intensität einer gefärbten Flamme auch nach längerer Zeit, wenn sonst die Bedingungen der Zerstäubung genau wiederholt wurden, vollkommen reproduzierbar erschien, so musste angenommen werden, dass die kleinen Änderungen in der Zusammensetzung, denen das Gas bei der Fabrikation ja stets unterliegt, ohne bemerkenswerten Einfluss auf die Natur der Flammen blieben.

Eingehender wurden alle diejenigen Faktoren untersucht, die auf den Zerstäubungsvorgang selbst und auf die dem Brenner zugeführte Menge zerstäubter Salzpartikelchen von Einfluss sein konnten.

Hierzu gehörten zunächst die Eigenschaften der rotierenden Scheibe. Was die Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibe anlangt, so ist schon eingangs erwähnt, dass mit langsam rotierenden Motoren kein genügender Effekt zu erzielen war. Von einer bestimmten Umdrehungsgeschwindigkeit an (3150 Touren pro Minute) konnte jedoch durch weitere Erhöhung derselben unter Vermehrung der Stromstärke keine sehr wesentliche Steigerung des Effektes unter den eingehaltenen Bedingungen der Gasströmungsgeschwindigkeit erzielt werden. Die folgenden Angaben zeigen den Einfluss der Tourenzahl auf die Intensität:

Umdrehungsgeschwindigkeit	Intensität
3150	0·91
3294	1·04
3454	1·21

Hiernach ist anzunehmen, dass die geringern Schwankungen der Stromstärke im städtischen Netz innerhalb der Versuchsdauer ohne Einfluss auf die Zerstäubung oder wenigstens auf die Intensität der Flamme blieben.

Dagegen erwies sich die Beschaffenheit der Scheibe von nicht unwesentlichem Einfluss auf die Zerstäubung. So ergab sich, dass eine polierte Glasscheibe eine nicht unwesentlich höhere Intensität ceteris paribus lieferte, als eine mattierte. Da zurzeit, als diese Versuche angestellt wurden, schon einige Messungen mit der mattierten Scheibe ausgeführt waren, sind wir bei dieser geblieben. Doch ist der Unterschied zugunsten der polierten nicht unwesentlich:

Intensität:	Matte Scheibe:	0·75
	Polierte „	0·86

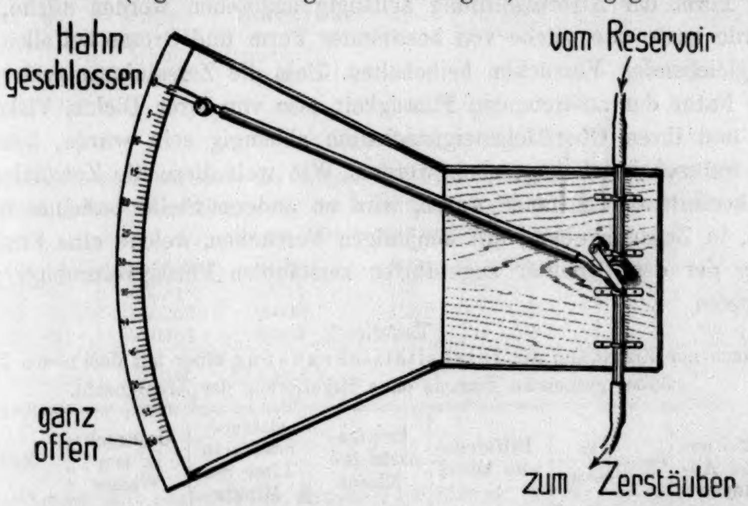
Eine fast gleiche Zunahme der Intensität unter sonst gleichen Bedingungen konnte erreicht werden, wenn die mattierte Scheibe durch einen Überzug mit Paraffin geglättet wurde.

Vielleicht ist es, um immer konstante Bedingungen zu behalten, aber doch vorteilhafter, die mattierte Scheibe zu verwenden, sie kann sich durch Verunreinigung in ihrer Oberflächenbeschaffenheit nicht so leicht ändern wie eine polierte, auf der jede haftende Verunreinigung eine Unebenheit bedingt.

Bemerkenswerterweise ist eine Vergrösserung der Scheibe unter Beibehaltung der Dimensionen des Zerstäubungsgefässes nicht günstig, wie auch eine Reduzierung des Scheibendurchmessers die Intensität ungünstig beeinflusst. So ergab die Zerstäubung derselben Lösung mit Scheiben verschiedenen Durchmessers folgende Werte für die Intensität:

Durchmesser der Scheibe	Intensität
14 cm	0·37
10 cm	0·84
8 cm	0·63

Noch wichtiger erwies sich die Tropfgeschwindigkeit. Ihre Regulierung erfolgte durch einen Glaspräzisionshahn, der die in der beigefügten Skizze (Fig. 3 und vergrössert in Fig. 5) wiedergegebene Form



Präzisionshahn. $^1/_6$ wirkl. Grösse.

Fig. 5.

erhielt. Die Metallpräzisionshähne des Handels wurden auch nach sorgfältigem Nachschleifen des Kükens von den verwendeten Salzlösungen offenbar angegriffen und dadurch undicht, so dass die Durchströmungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit sich änderte. Aber auch der neue Hahn entspricht der Anforderung insofern nicht völlig, als die einmal einge-

stellte Tropfgeschwindigkeit während der Versuchsdauer, d. h. mehrerer Stunden, nicht ganz konstant bleibt. Bosonders bei konzentrierten Lösungen war infolgedessen von Zeit zu Zeit eine Neueinstellung der Tropfenzahl mit der Sekundenuhr erforderlich. Natürlich hatte auch die Grösse des hydrostatischen Druckes der Flüssigkeit einen Einfluss, doch konnte dieser bei langer Versuchsdauer — und nur bei einer solchen erwies sich dies bei der grossen Flüssigkeitsmenge im obern Reservoir als erforderlich — durch allmähliches Heben des Reservoirs konstant gehalten werden. Wie sich die durch die Unvollkommenheit des Hahnes und die Abnahme des hydrostatischen Druckes hervorgerufene Änderung der Tropfenzahl auf die Intensität einer mit *NaCl*-Lösung gespeisten Flamme bemerkbar macht, sei durch die folgenden Versuchsreihen wiedergegeben. (Tabellen 1—7). Darin bedeutet α den abgelesenen Winkelwert des Photometers, i die Intensität der Natriumflamme (J_{Na}), bezogen auf die konstante Auerlampe ($J_{konst.}$).

Es war fernerhin zu erwarten, dass die zerstäubte Menge auch abhängig sein würde von der Tropfengrösse, und da diese wohl von der Form der Ausflussöffnung abhängig angesehen werden dürfte, so wurde auch eine solche von bestimmter Form und Grösse bei allen zu vergleichenden Versuchen beibehalten. Dass die Zerstäubung auch von der Natur der austretenden Flüssigkeit, also von ihrer Dichte, Viskosität und ihren Oberflächeneigenschaften abhängig sein würde, konnte als wahrscheinlich angesehen werden. Wie weit diese die Zerstäubung zu beeinflussen imstande waren, wird an anderer Stelle berichtet werden, in Zusammenhang mit denjenigen Versuchen, welche eine Ermittlung der dem Brenner zugeführten zerstäubten Flüssigkeitsmenge gestatteten.

Tabelle 1.

Versuch zur Ermittlung der Intensitätsschwankung einer mit dem neuen Zerstäuber gespeisten Flamme ohne Regulierung der Tropfenzahl.

α Mittel aus 3×4 Ablesungen[1])	$i = \frac{J_{Na}}{J_{konst.}}$	Differenz vom Mittel	Tropfenzahl pro Minute	Gasverbrauch in Liter pro Minute	Gasdruck in mm Wasser	Zeit
20° 55′	0·14609	0·00315	88	5·5	32 mm	10 St. 0 M.
20 49	0·14455	0·00161	87	5·5	„ „	10 „ 10 „
20 53	0·14557	0·00263	86	5·5	„ „	10 „ 20 „
20 49	0·14455	0·00161	85	5·5	„ „	10 „ 30 „
20 23	0·13807	0·00487	85	5·5	„ „	10 „ 40 „
20 26	0·13880	0·00414	84	5·5	„ „	10 „ 50 „
—	Mittel 0·14294	Mittel in % 2·10	—	—	—	—

[1]) d. h. drei Ablesungen in jedem Quadranten.

α Mittel aus 3 × 4 Ablesungen	$i = \frac{J_{Na}}{J_{konst.}}$	Differenz vom Mittel	Tropfenzahl pro Minute	Gasverbrauch in Liter pro Minute	Gasdruck in mm Wasser	Zeit

Tabelle 2.

Analoger Versuch wie in Tabelle 1. Mit konzentrierterer Lösung.

44° 30′	0·96570	0·00365	94	5·5	32 mm	2 U. 50 M.
44 16	0·95010	0·01195	94	5·5	„ „	3 „ 00 „
44 50	0·98842	0·02637	93	5·5	„ „	3 „ 10 „
44 31	0·96680	0·00475	93	5·5	„ „	3 „ 20 „
44 17	0·95120	0·01085	93	5·5	„ „	3 „ 30 „
44 16	0·95010	0·01195	92	5·5	„ „	3 „ 40 „
—	Mittel 0·96205	Mittel in % 1·20	—	—	—	—

Tabelle 3.

Versuche zum Nachweis des Einflusses der Niveauregulierung des Flüssigkeitsreservoirs.

37° 21′	0·58243	0·00494	94	6·5	32 mm	10 U. 45 M.
37 31	0·58950	0·00213	94	6·5	„ „	10 „ 55 „
37 32	0·59020	0·00283	93	6·5	„ „	11 „ 05 „
—	Mittel 0·58737	Mittel in % 0·56	—	—	—	—

Tabelle 4.

Vorversuch zum Nachweis der Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen. (Nach jedesmaliger Ermittlung von *α* wird der Versuch abgebrochen und nach einiger Zeit wieder aufgenommen.)

42° 56′	0·86552	0·005	136	6·5	32 mm	2 U. 50 M.
42 50	0·85948	0·001	135	6·5	„ „	3 „ 45 „
42 43	0·85252	0·008	136	6·5	„ „	4 „ 15 „
42 55	0·86454	0·004	135	6·5	„ „	4 „ 45 „
—	Mittel 0·86052	Mittel in % 0·52	—	—	—	—

Tabelle 5.

Vorversuch zum Nachweis der Konstanz der Flamme bei ca. 1 stündiger Versuchsdauer. Lösung: 1-norm. *NaCl*.

45° 7′	1·00820	0·0097	150	6·0	32 mm	10 U. 50 M.
45 4	1·00470	0·0062	150	6·0	„ „	11 „ 00 „
44 54	0·99302	0·0055	150	6·0	„ „	11 „ 10 „
44 50	0·98842	0·0101	150	6·0	„ „	11 „ 20 „
45 1	1·00120	0·0027	149	6·0	„ „	11 „ 30 „
44 56	0·99537	0·0032	150	6·0	„ „	11 „ 40 „
—	Mittel 0·9985	Mittel in % 0·62	—	—	—	—

Tabelle 6.

Wiederholung von Versuch (Tabelle 5).

Andere Umdrehungsgeschwindigkeit der rotierenden Scheibe und andere Konzentration der Lösung. Lösung: 2-norm. $NaCl$.

α Mittel aus 3 × 4 Ablesungen	$i = \frac{J_{Na}}{J_{konst.}}$	Differenz vom Mittel	Tropfenzahl pro Minute	Gasverbrauch in Liter pro Minute	Gasdruck in mm Wasser	Zeit
52° 36′	1·7107	0·0164	138	6·0	32 mm	2 U. 50 M.
52 28	1·6943	0·0000	137	6·0	„ „	3 „ 00 „
52 27	1·6922	0·0021	136	6·0	„ „	3 „ 10 „
52 21	1·6801	0·0142	137	6·0	„ „	3 „ 20 „
—	Mittel 1·6943	Mittel in % 0·45	—	—	—	—

Tabelle 7.

Wiederholung unter nochmaliger Änderung der in Tabelle 6 angegebenen Bedingungen. Lösung: 2-norm. $NaCl$.

α Mittel aus 3 × 4 Ablesungen	$i = \frac{J_{Na}}{J_{konst.}}$	Differenz vom Mittel	Tropfenzahl pro Minute	Gasverbrauch in Liter pro Minute	Gasdruck in mm Wasser	Zeit
46° 47′	1·1327	0·0019	147	6·0	32 mm	11 U. 10 M.
46 54	1·1420	0·0112	147	6·0	„ „	11 „ 20 „
46 37	1·1198	0·0110	144	6·0	„ „	11 „ 30 „
46 50	1·1367	0·0059	144	6·0	„ „	11 „ 40 „
46 44	1·1288	0·0020	146	6·0	„ „	11 „ 50 „
46 41	1·1248	0·0060	148	6·0	„ „	12 „ 00 „
—	Mittel 1·1308	Mittel in % 0·56	—	—	—	—

Natürlich ist die Intensität auch abhängig von dem Weg, den das mit Salzstaub beladene Gas von dem Zerstäuber bis zum Brenner zurücklegt. So erniedrigte beispielsweise das Zwischenschalten des Trockenturms die Intensität der Flamme von 0·76 auf 0·75 (Änderung des Ablesungswinkels: 0·2°), was natürlich darauf zurückzuführen ist, dass bei dem weitern Lumen der Flasche durch Verringerung der Gasströmungsgeschwindigkeiten grössere Flüssigkeitströpfchen sich der Schwere folgend abzusetzen Zeit haben, was durch den Richtungswechsel der Gasströmung noch begünstigt wird.

Eine ähnliche Wirkung übt die Länge des Verbindungsschlauches aus. Sie betrug bei unsern Versuchen 1 m. Wurde der Schlauch z. B. um $^3/_4$ m verlängert, so trat eine Verminderung der Intensität bei Zerstäubung der $^1/_2$-norm. $NaCl$-Lösung von 0·751 auf 0·735 ein (Änderung des Ablesungswinkels 0·3°).

Nicht ganz ohne Einfluss war natürlich auch das auf der Brenneröffnung befindliche weitmaschige Metalldrahtnetz. Dass geringe Salzmengen davon zurückgehalten wurden, zeigte sich vor allem bei An-

wendung besonders konzentrierter Lösungen, wodurch das bei allen Versuchen verwendete Eisennetz angegriffen wurde, so dass eine Erneuerung desselben sich nach längerem Gebrauch nötig machte. Die Maschenweite betrug ca. $^3/_4$ mm.

Beachtenswerterweise war der Ersatz des Netzes aus Eisen durch ein solches von Platin, das leicht zu reinigen und unverwüstlich gewesen wäre, nicht möglich. Ein Platindrahtnetz von der gleichen Maschenweite geriet beim Entzünden der Flamme alsbald ins Glühen und brachte das Leuchten des zugeführten Metalldampfes zum Verschwinden. Versuche mit andern Metalldrahtnetzen von der gleichen oder ganz ähnlicher Maschenweite — es kamen noch Kupfer, Nickel und Silber zur Anwendung — ergaben, dass nur das Platin die genannte Erscheinung zeigt, die offenbar mit der bekannten katalytischen Eigenschaft des Metalls, die Verbrennung brennbarer Gasgemische zu beschleunigen, zusammenhängt[1]). Bemerkenswert und diese Auffassung der Erscheinung bekräftigend ist die Tatsache, dass sich eine ganz ähnliche Erscheinung an dem Netze des Glühstrumpfes beobachten liess, dem ja auch katalytische Wirkungen zugeschrieben werden. Auch ein aus feinen Asbestfäden hergestelltes Netz zeigt ähnliche Wirkung.

Die besondere Wirkung des Platins dürfte im wesentlichen dadurch veranlasst sein, dass es als Katalysator die Verbrennung des Leuchtgas—Luftgemisches auf seiner Oberfläche stark beschleunigt. Gleichzeitig findet über dem Drahtnetz wegen Ausfalles der Reaktionswärme starker Rückgang der Temperatur statt. Beobachtungen mit dem Platin—Rhodiumpyrometer haben gezeigt, dass bei Eisendrahtnetz die Temperatur bei roher Messung etwa 360° höher war (1300°) als an der gleichen Stelle bei Platindrahtnetz (940°). Diese Temperaturabnahme bedingte das oben erwähnte Verschwinden der Flammenfärbung durch Salzdämpfe und zugleich, infolge Sauerstoffmangels, ein Leuchten des obern Teils der Flamme durch ausgeschiedenen Kohlenstoff. Die katalytische Wirkung des Platins macht dessen Anwendung zu absoluten pyrometrischen Messungen in Flammen unter allen Umständen unsicher.

B. Einfluss des Anions auf die Intensität der gefärbten Flamme.

Da die Zerstäubung der Metalle zwecks Färbung der Flamme hier und auch bei den meisten andern Methoden, die zur Färbung von Flammen erdacht worden sind, in Form eines ihrer Salze erfolgt, so schien es zunächst von Interesse, den Einfluss des negativen Bestand-

[1]) Vgl. hierüber eine neuere Mitteilung von J. Meunier, Bull. soc. chim [4] 3, 569 (1908). cf. Beibl. 1909, 71.

teiles, des Säurerestes, auf die Intensität kennen zu lernen. Derartige Versuche sind schon von Gouy ausgeführt worden. Er hat die folgenden Angaben über die Intensitäten der mit verschiedenen Natrium-, Lithium-, Calcium- und Strontiumsalzen gefärbten Flammen gemacht:

Tabelle 8.

Anion	*Na*	*Li*	*Ca* (620)	*Sr* (606)
NO_3'	1·000	1·000	1·000	1·000
CH_3COO'	—	—	1·77	1·34
(1/2) SO_4''	1·001	1·003	—	—
Cl'	1·010	0·992	1·52	1·21
Br'	0·991	1·008	1·65	1·30
J'	0·990	1·009	1·45	1·28
(1/3) PO_4'''	1·013	0·996	sehr schwach	
(1/2) CO_3''	0·998	—	„	„
(1/2) $CO_3' - CO_2'$	1·014	0·992	„	„

Hierbei ist, wie man sieht, die Intensität der Nitratflamme stets gleich 1 gesetzt. Bei *Li* wurde $\lambda = 670{\cdot}6$, bei *Ca* $\lambda = 620.0$, bei *Sr* $\lambda = 606{\cdot}0$ gemessen. Man erkennt, dass die Unterschiede bei *Na* und *Li*, also den untersuchten Alkalien, gering, bei den Erdalkalien beträchtlich sind.

Wir haben nun zunächst diese Versuche mit Natriumsalzen wieder aufgenommen. Hierbei, wie bei allen folgenden Versuchen dieser Art, verwandten wir $^1/_2$-norm. Lösungen und verfuhren bei den Bestimmungen auf folgende Weise, die ein für allemal an dieser Stelle angegeben werden mag.

Zunächst wurde zur Reinigung des Zerstäubers eine Zeitlang gewöhnliches, darauf destilliertes Wasser von dem obern Reservoir durch den Zerstäubungsapparat bei Rotation der Scheibe geschickt, bis die Flamme nichtleuchtend brannte, darauf wurde die Flamme gelöscht, das im untern Reservoir gesammelte Waschwasser nach dem obern Reservoir gepumpt, dies entfernt und nach gründlicher Reinigung mit der zu untersuchenden Lösung beschickt und nun wieder eine Zeitlang diese Lösung mit rotierender Scheibe durchlaufen gelassen. Nun war der Apparat zum Gebrauch fertig. Die Flamme wurde entzündet, Gasdruck, Gasströmungsgeschwindigkeit und Ampèremeter kontrolliert, Tropfenzahl eingestellt — sie betrug bei der Mehrzahl der Versuche 146 pro Minute — die Vergleichslampe entzündet und nach völliger Verdunklung des Raumes die Messung begonnen. Dabei wurden jedesmal die in der Tabelle 1—7 ausführlich angegebenen Bedingungen beobachtet, wonach auch von Zeit zu Zeit die Kontrolle der Tropfenzahl mit der Sekundenuhr besonders bei konzentrierten Lösungen sich nötig machte. Wie oben erwähnt, erreichte die Flamme nach Beginn des Versuches nicht augenblicklich ihre grösste Intensität, sondern erst, wenn sich vom Zer-

stäuber zum Brenner ein gleichmässig mit Flüssigkeitsstaub beladener Gasstrom ausgebildet hatte, was nach einigen Minuten auch bei konzentrierten Lösungen erreicht war.

Bevor zu dem Ergebnis der Messungen übergegangen wird, muss noch ein Punkt, der sich auf Herstellung der Lösungen bezieht, hervorgehoben werden.

Als wir einige Versuche mit Natriumsalzen ausgeführt hatten, und diese Versuche mit denselben Salzen anderer Herkunft zur Kontrolle wiederholten, zeigte sich keine völlige Übereinstimmung. Bei näherer Prüfung ergab sich, dass die Proben verschiedenen Reinheitsgrad besassen. Ob nun die Abweichungen darin zu suchen sind, dass auf diese Weise der Natriumgehalt der Lösungen verschieden ausfiel, bleibt dahingestellt (es wird noch an späterer Stelle auf diesen Punkt zurückzukommen sein) jedenfalls wurde von nun an zur Herstellung aller Natriumlösungen von einem reinen Präparat, nämlich dem reinen Hydroxyd oder Carbonat von Kahlbaum ausgegangen, in der Weise, dass eine für sämtliche Versuche ausreichende Menge einer konzentrierten Lösung von bekanntem Gehalt dargestellt und die Herstellung der verschiedenen Salzlösungen durch Neutralisation mit der entsprechenden Menge Säure bis zur beginnenden sauren Reaktion vorgenommen wurde. Dies Verfahren, dass alle Salze eines Metalles aus einem bestimmten, möglichst reinen Ausgangsmaterial dargestellt werden, kam auch bei den Salzen der übrigen Metalle in Anwendung.

1. Natriumsalze.

Wie nachstehende Tabelle ergibt, konnte jedoch, wie dies auch schon von Gouy beobachtet wurde, keine völlige Übereinstimmung der

Tabelle 9.

Natrium.

Konzentration: halbnormal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6·0.
Gasdruck in mm Wasser = 32.

Verbindungen	a für λ = 589·6 gelb	$i = \frac{J_{Na}}{J_{konst.}}$	i in Hefner-einheiten
Natriumnitrat	49° 55′	1·41	0·0747
Natriumsulfat	49 35	1·38	0·0731
Natriumchlorat	49 23	1·36	0·0701
Natriumoxalat	48 59	1·32	0·0700
Natriumformiat	48 58	1·32	0·0699
Natriumacetat	48 55	1·32	0·0697
Natriumbromid	48 53	1·31	0·0696
Natriumchlorid	48 50	1·31	0·0693

Intensität beobachtet werden, obgleich die oben angeführte Art der Darstellungsweise der Lösung, die eine verschiedenartige Verunreinigung der einzelnen Salzlösungen ausschloss, in Anwendung kam.

Wie man erkennt, zeigen die Halogensalze annähernd gleiche, aber die geringste, dagegen die Salze der Sauerstoffsäuren die grösste Intensität. Dazwischen stehen die Salze der organischen Säuren, von denen wiederum diejenigen mit relativ geringerem Sauerstoffgehalt den Halogensalzen, die mit relativ höherem den Salzen der sauerstoffhaltigen Mineralsäuren näher stehen. Wie man sieht, stimmt diese Reihe mit der oben S. 408 erwähnten von Gouy nicht überein, da jedoch Versuche mit einzelnen Gliedern der Reihe öfter wiederholt wurden und zu demselben Ergebnis führten, und auch Versuche mit höhern Konzentrationen die gleiche Reihenfolge der Intensitäten ergaben, so müssen wir annehmen, dass die von uns gefundene Reihe keine zufällige ist, sondern der relative Sauerstoffgehalt der Verbindung eine entscheidende Rolle spielt. Vergleicht man die Wirkung zweier extremer Glieder obiger Reihe etwa von Chlorid und Nitrat durch subjektive Beobachtung der mit dem Winkelzerstäuber gefärbten Bunsenflammen, so erkennt man unschwer die bessere Wirkung des Nitrats.

2. Rubidiumsalze.

Es war nun von Interesse, derartige Versuche auch mit andern Alkalisalzen auszuführen. Wir wählten hierzu zunächst das Rubidium, von dem uns die Firma C. A. F. Kahlbaum eine grössere Menge in Form des Carbonats leihweise zur Verfügung stellte, wofür an dieser Stelle, ebenso wie für die Überlassung des Cäsiumsalzes, verbindlich gedankt sei. Zur Beobachtung eignete sich nur die rote Linie $\lambda = 629{\cdot}8$, die bekanntlich als eine solche der ersten Nebenserie charakterisiert ist. Da die Intensität bei $^1/_2$-norm. Lösung ziemlich schwach war, so kamen

Tabelle 10.

Rubidium.

Konzentration = doppeltnormal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6·0.
Gasdruck in mm Wasser = 32.

Verbindungen	α für $\lambda = 629{\cdot}8$ rotorange	$i = \frac{J_{Rb}}{J_{konst.}}$	i Hefner-einheiten
Rubidiumnitrat	19° 8'	0·120	0·0000354
Rubidiumacetat	18 10	0·108	0·0000319
Rubidiumchlorid	17 12	0·0958	0·0000283

doppelt normale Lösungen in Anwendung, und nur die extremen Glieder der beim Natrium untersuchten Salzreihe, sowie das Acetat wurden untersucht. Die Herstellung der Lösungen geschah mit ein und demselben Carbonat durch Neutralisation mit der entsprechenden Säure. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Reihenfolge stimmt mit der für *Na*-Salze gefundenen überein.

3. Lithium- und Cäsiumsalze.

Beim Lithium konnte das Licht zweier Wellenlängen, die gelbrote Linie $\lambda = 610$ der ersten Nebenserie und die rote $\lambda = 671$ der Hauptserie auch unter Verwendung $^1/_2$-norm. Lösungen geprüft werden.

Beim Cäsium liess sich allerdings nur unter Anwendung konzentrierterer, nämlich 4-norm. Lösungen, ausser der roten Linie $\lambda = 601$ der I. Nebenserie, die blaue $\lambda = 459$ der Hauptserie beobachten. Leider war bei diesem kostbaren Material das Nitrat nicht verwendbar, da es zu wenig löslich ist. An Stelle desselben verwandten wir das Sulfat, das hier ausnahmsweise aus dem Chlorid hergestellt wurde. Die Versuche für *Li* und *Cs* sind in Tabelle 11 und 12 untereinander wiedergegeben, weil hier sich eine charakteristische Ähnlichkeit im Verhalten zeigt.

Auffallenderweise nämlich beeinflusst das Anion die beiden Linien desselben Metalles nicht in gleicher, sondern entgegengesetzter Weise; in beiden Fällen nimmt die Intensität der Linien der Nebenserie entsprechend dem Verhalten des *Rb* vom sauerstofffreien zum sauerstoffhaltigen Salz zu, bei den beiden Linien der Hauptserie ist jedoch die Reihenfolge gerade umgekehrt. Die Halogensalze geben hier die intensivsten Flammen. Dies bedeutet also, dass mit dem Wechsel des Anions nicht nur die Intensität, sondern auch die Nuance der Flamme sich ändert. Dies scheint ein ziemlich schlagender Beweis dafür zu sein, dass die beobachteten Intensitätsverschiedenheiten nicht von äusserlichen Ursachen herrühren, sondern tatsächlich in der Natur des Anions zu suchen sind, das in irgend einer Weise die Emissionsverhältnisse des Metalles beeinflusst. Schon aus den Zahlen ersieht man, dass die Unterschiede nicht unbeträchtlich sind. Man kann aber diese verschiedene Nuance der Flammen unschwierig auch subjektiv beobachten. Wir verwandten hierzu zwei gleiche mit gleichen „Winkelzerstäubern" gefärbte Bunsenflammen, deren eine z. B. mit $LiCl_2$, die andere mit $LiNO_3$ gespeist wurde. Die Chloridflamme erschien rötlicher, und dies Verhältnis änderte sich nicht, wenn man Brenner und Zerstäuber ver-

Tabelle 11.

Lithium.

Konzentration = halbnormal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6·0.
Gasdruck in mm Wasser = 32.

Verbindungen	α für $\lambda = 671$ Haupt-serie rot	α für $\lambda = 610$ I. Neben-serie orange	$i = \frac{J_{Li}}{J_{konst.}}$ rot	$i = \frac{J_{Li}}{J_{konst.}}$ orange	i in Hefnereinheiten rot	i in Hefnereinheiten orange
Lithiumchlorid	31° 43′	20° 40′	0·382	0·142	0·000977	0·000360
Lithiumacetat	31 18	20 1	0·370	0·133	0·000951	0·000334
Lithiumnitrat	30 39	21 2	0·351	0·148	0·000899	0·000386

Tabelle 12.

Cäsium.

Konzentration = vierfachnormal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6·0.
Gasdruck in mm Wasser = 32.

Verbindungen	α für $\lambda = 601$ I. Neben-serie orange	α für $\lambda = 459$ Haupt-serie blau	$i = \frac{J_{Cs}}{J_{konst.}}$ rot	$i = \frac{J_{Cs}}{J_{konst.}}$ blau	i in Hefnereinheiten rot	i in Hefnereinheiten blau
Cäsiumsulfat	46° 16′	53° 1′	1·09	1·76	0·000323	0·000519
Cäsiumchlorid	46 11	53 47	1·07	1·86	0·000322	0·000549

tauschte. Beim *Cs* gab das Chlorid eine bläulichere Flamme als das Sulfat, wie dies nach den quantitativen Messungen zu erwarten war.

Ohne auf die eigentliche Deutung dieser Erscheinungen einzugehen, ergibt sich jedenfalls praktisch, dass die Intensität einer mit Salzstaub gefärbten Flamme, die ohnehin sich nur wenig, d. h. nach Gouy mit der Quadratwurzel aus der Konzentration, ändert, durch die Natur des Anions beeinflusst wird. Selbst eine rohe quantitative Schätzung des Gehaltes einer Lösung auf Grund derartiger photometrischer Messungen wird daher unmöglich, wenn die zu vergleichenden Lösungen nicht übereinstimmende Anionen enthalten.

Bei den vorstehenden Betrachtungen ist vorausgesetzt worden, dass stets gleiche Volumina der Lösung in die Flamme übergeführt werden. Gouy sowie Arrhenius haben für die von ihnen vorgenommene Zerstäubung die gleiche Annahme gemacht. Dadurch, dass die verschiedenen Spektrallinien durch Wechsel des Anions in einigen Fällen entgegengesetzt be-

einflusst werden, erscheint der spezifische Einfluss des Anions als erwiesen. Später wird auf den Einfluss eingegangen werden, den die Ungleichheit des spezifischen Gewichtes oder auch anderer physikalischer Eigenschaften der Lösungen auf die Intensitäten ausüben kann; hier sind aber die durch den Wechsel des Anions verursachten Änderungen des spezifischen Gewichtes so gering, dass sie kaum entscheidend für die obigen Ergebnisse gewesen sein können.

C. Einfluss von Fremdsalzen.

Sowohl in Verfolgung der Frage, in welcher Weise eigentlich die Beeinflussung durch den Säurerest zustande kommt, als auch in analytischer Hinsicht schien es von Interesse, den Einfluss von Fremdsalzen kennen zu lernen.

Zum Zwecke der Zurückdrängung elektrischer oder unelektrischer Dissociationen des Salzes in der Flamme, unternommen, um den Nachweis sogenannter Verbindungsspektra, speziell der Halogenidspektra, zu führen, sind wiederholt seit den Versuchen von Bunsen und Kirchhoff zu den flammenfärbenden Halogensalzen Zusätze von überschüssigem Halogen in Form seines Ammoniumsalzes oder einer organischen Halogenverbindung gemacht worden mit dem mehr oder weniger überzeugenden Ergebnis, dass tatsächlich derartige Verbindungsspektra vorhanden seien. Diese frühern Versuche beschränken sich auf die Erdalkalien und einige, Flammenspektra liefernde Schwermetalle.

Wir haben nun derartige Versuche auf einer breitern Basis, soweit zugeführte Salze in Betracht kommen, besonders an der Natriumflamme vorgenommen.

Zunächst führte dies zu dem Ergebnis allgemeiner Art, dass durch Zusatz eines Fremdsalzes, welcher Art es auch sein mag, die Intensität der *Na*-Flamme wesentlich herabgesetzt wird, allerdings bei verschiedenen Salzen in sehr verschiedenem Grade.

Der Zusatz geschah im allgemeinen, wenn nicht anders angegeben so, dass zu der Natriumlösung, welche bei allen Versuchen $^1/_2$-norm. genommen wurde, äquivalente Mengen des festen Fremdsalzes zugesetzt wurden, meist so viel, dass 1-norm. oder $^1/_2$-norm. Lösungen des zugesetzten Salzes entstanden, wodurch also die Lösung $^1/_2$-norm. für *Na* blieb, ausserdem aber in bestimmter Konzentration das Fremdsalz enthielt. Wenn die von Gouy und Arrhenius für die Zerstäubung von Salzlösung gemachten Voraussetzungen auch für das neue Verfahren als zutreffend anzunehmen waren, musste das Fremdsalz, bzw. seine

Ionen der Flamme in völlig gleicher Weise wie das *Na* und in einer dem Lösungsverhältnis entsprechenden Menge zugeführt werden.

Nach der oben angegebenen Reihenfolge der Natriumsalze hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Intensität der Flamme war zu erwarten, dass der Zusatz von Salzen mit sauerstoffhaltigem Anion geringer erniedrigend wirken würde wie derjenige sauerstofffreier Salze. Der Versuch bestätigte, wie die folgende Tabelle 13 ergibt, die Vermutung.

Tabelle 13.

Wirkung der Anionen auf die Intensität einer $^1/_2$-norm. Natriumchloridlösung.

Zerstäubte Lösung	Ablesungswinkel	Intensität	Differenz gegen reine Natriumchloridlösung
$^1/_2$-norm. *NaCl*	40° 55′	0·751	—
$^1/_2$-norm. *NaCl* + $^1/_2$-norm. $MgCl_2$	37 59	0·610	0·141
$^1/_2$-norm. *NaCl* + 1-norm. $MgCl_2$	33 58	0·454	0·297
$^1/_2$-norm. *NaCl* + $^1/_2$-norm. $Mg(NO_3)_2$	39 7	0·661	0·090
$^1/_2$-norm. *NaCl* + 1-norm. $Mg(NO_3)_2$	36 1	0·529	0·222

Magnesiumnitrat erniedrigt bei Zusatz äquivalenter Mengen die Intensität in geringerem Grade als die entsprechenden Chloride. Erhöht man die Konzentration der zugesetzten Salze, so werden die Erniedrigungen grösser, die Reihenfolge aber bleibt erhalten; die Intensität der Natriumflamme wird in einem Fall ($MgCl_2$ 1-norm.) fast um die Hälfte geschwächt.

Tabelle 14.

Einfluss des Säurerestes eines Magnesiumsalzes auf die Intensität einer $^1/_2$-norm. Natriumchloridlösung.

Zusatz	Ablesungswinkel	Intensität der Natriumlinie	Differenz gegen die reine Natriumlösung
—	40° 55′	0·751	—
$^1/_2$-norm. $Mg(NO_3)_2$	39 7	0·661	0·0900
$^1/_2$-norm. $MgSO_4$	38 17	0·623	0·128
$^1/_2$-norm. $MgCl_2$	37 59	0·610	0·141
$^1/_2$-norm. $Mg(CH_3COO)_2$	37 31	0·590	0·161

Tabelle 14, in der dargestellt ist, welchen Einfluss ausser dem Chlorid und Nitrat das Sulfat und Acetat des Magnesiums ausüben, zeigt jedoch, dass die Reihenfolge für die reinen *Na*-Salze nicht ganz gewahrt bleibt, indem das Acetat entgegengesetzt hier stärker erniedrigt als das Chlorid. Stärker noch tritt ein der Intensität günstiger Einfluss des Sauerstoffgehaltes hervor, wenn man vom Na_2SO_4 ausgeht und $MgCl_2$ und $MgSO_4$ als Zusätze wählt; dann erniedrigt, wie man sieht, Sulfat relativ be-

deutend weniger als Chlorid (Tabelle 15). Dass anderseits die Ammoniumsalze eine ganz bunte Reihe bilden, kann nicht Wunder nehmen. Hier sind infolge der Unbeständigkeit der Salze natürlich komplizierte Verhältnisse anzunehmen.

Tabelle 15.

Einfluss des Säurerestes eines Magnesiumsalzes auf die Intensität einer $^1/_2$-norm. Natriumsulfatlösung.

Zusatz	Ablesungswinkel	Intensität	Differenz gegen die reine Natriumlösung
—	43° 44′	0·915	—
1-norm. $MgSO_4$	34 34	0·475	0·441
1-norm. $MgCl_2$	30 58	0·360	0·555

Tabelle 16.

Einfluss des Säurerestes eines Ammoniumsalzes auf die Intensität einer $^1/_2$-norm. Natriumchloridlösung.

Zusatz	Ablesungswinkel	Intensität der Natriumlinie	Differenz gegen die reine Natriumlösung
—	40° 55′	0·751	—
1-norm. NH_4Cl	39 00	0·656	0·095
1-norm. $(NH_4)_2SO_4$	38 41	0·641	0·110
1-norm. $NH_4(CH_3COO)$	38 2	0·612	0·139
1-norm. NH_4NO_3	37 29	0·588	0·163

Tabelle 17.

Wirkung eines sauerstofffreien Salzes auf die Intensität einer sauerstoffhaltigen, bzw. sauerstofffreien Natriumsalzlösung.

Untersuchtes Natriumsalz	Zugesetztes Salz	Ablesungswinkel	Intensität	Differenz gegen die betreffende Natriumlösung
	—	44° 1′	0·934	—
$^1/_2$-norm. $NaNO_3$	1-norm. NH_4Cl	40 49	0·746	0·187
	$^1/_2$-norm. $MgCl_2$	40 5	0·708	0·225
	—	40° 55′	0·751	—
$^1/_2$-norm. $NaCl$	1-norm. NH_4Cl	39 1	0·657	0·094
	$^1/_2$-norm. $MgCl_2$	37 59	0·610	0·141

Nach dem Vorstehenden könnte man vielleicht denken, dass die Intensität eines sauerstoffhaltigen *Na*-Salzes durch Zusatz eines Halogensalzes mit fremdem Kation relativ stärker herabgedrückt wird als die eines Halogensalzes. Die Versuche bestätigen dies, wie aus den folgenden

Messungen ersichtlich (Tabelle 17). Es lag nun nahe, zu versuchen, ob es nicht gelänge, durch Zuführung von Sauerstoff in Lösung ohne Verwendung eines Salzes die Intensität der Natriumflamme zu erhöhen. H_2O_2 schien hierzu geeignet. Wir haben jedoch bis 10°/₀ H_2O_2 zugesetzt, das sich auch unschwer in dem ausströmenden Gas nachweisen liess, ohne dass wir die geringste Zunahme der Intensität hätten nachweisen können.

Ein Vergleich der vorigen Tabellen unter einander ergibt einen spezifischen Einfluss des Kations der Lösung, indem z. B. $MgCl_2$ keineswegs wie NH_4Cl wirkt. Es liegt nahe, die genannte Unstimmigkeit auf einen spezifischen Einfluss des *Mg* zurückzuführen, wie auch schon die in Tabelle 14 mitgeteilten Versuche diese Annahme machen lassen.

Was die nähere Untersuchung des Einflusses eines Fremdmetalles anlangt, so hatten wir zunächst den Eindruck gewonnen, dass ein spezifischer Einfluss nicht vorhanden sei, denn Zusatz äquivalenter Mengen von NH_4Cl und *LiCl* ergaben stets annähernd die gleiche Erniedrigung der Intensität einer $^1/_2$-norm. *NaCl*-Lösung, nämlich:

$$0{\cdot}75 - 0{\cdot}66 = 0{\cdot}09.$$

Jedoch schon die angeführten Versuche mit *Mg*-Salz widersprachen dieser Auffassung. Wir haben daher die Versuche über eine grössere Reihe anderer Chloride ausgedehnt, die in äquivalent-normalen Mengen zugesetzt wurden, so also, dass die Menge des negativen Bestandteiles stets konstant blieb, während der positive entgegengesetzt der Valenz wechselte (Tabelle 18).

Tabelle 18.

Bestimmung der Intensität einer $^1/_2$-norm. Natriumchloridlösung bei Zusatz äquivalenter Mengen anderer Chloride.

α und i einer $^1/_2$-norm. *NaCl*-Lösung = 40° 55′ — 0·751.

Art des zugesetzten Metalles	Dichte der Lösung	Atom-gewicht	Äquivalent-gewicht	α	$i = \frac{J_{Na}}{J_{konst.}}$
Ammonium	1·032	17	17	39° 1′	0·657
Lithium	1·043	7	7	38 54	0·651
Kalium	1·060	39·1	39·1	38 16	0·622
Calcium	1·062	40·1	20	38 12	0·619
Magnesium	1·052	24·4	12·2	37 59	0·610
Aluminium	1·060	27·1	9	37 56	0·607
Eisen (Ferrisalz)	1·065	55·9	18·6	37 19	0·581
Kobalt (2-wertig)	1·073	59	28·5	37 3	0·570
Mangan (Mangano)	1·072	55	27·5	36 34	0·550
Nickel	1·073	58·7	29·3	36 22	0·542
Strontium	1·088	87·6	43·8	36 9	0·534
Baryum	1·110	137·4	68·7	35 26	0·506
Thorium	1·112	232·5	58·1	34 46	0·482

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, welche nach Intensitäten geordnet ist, bleibt nun die Erniedrigung keineswegs konstant, sondern es ist deutlich zu erkennen, dass die Abnahme der Intensität vielfach mit zunehmendem Äquivalentgewicht erheblicher wird.

Entsprechend ergibt sich für Äquivalentgewicht und Erniedrigung gemeinsam: $Li < K$; $Al < Fe < Co$; $Mn < Ni < Sr < Ba$.

Allgemein gilt dies freilich nicht, denn in der Reihe *K*, *Ca*, *Mg*, *Al* nimmt das Äquivalentgewicht ab, die Erniedrigung dagegen zu. Noch deutlicher ergibt sich aus der Tabelle 18 ein gemeinsames Ansteigen der Erniedrigungen mit den Atomgewichten.

Bemerkenswert erscheint, dass die gleich schweren Metalle *Co* und *Ni* erheblich verschiedene Erniedrigungen liefern. Im ganzen ist jedoch der Einfluss der Äquivalent- und Atomgewichte schwerlich zu verkennen.

Man könnte annehmen, dass mit den grössern Atomen und den entsprechenden höhern Dichten der Lösungen sich die Menge des in die Flamme aufsteigenden Sprühnebels vermindert. Aus der Tabelle 18 geht allerdings hervor, dass grössere Dichte der Lösung nicht immer einer grössern Abschwächung der Intensität entspricht.

Bezüglich der Gleichheit der Erniedrigungen, die durch Zusatz äquivalenter Mengen NH_4Cl und $LiCl$ erfolgt, würde, wenn man die bisherige Ansicht annimmt, dass Zusatz von NH_4Cl gleichbedeutend wäre mit einer blossen Vermehrung des Chlors, bzw. Cl'-Konzentration in der Flamme, dies bedeuten, dass das Lithiumion so gut wie ohne Einfluss ist. Dies ist nach dem Vorhergehenden kaum wahrscheinlich, vielmehr ist anzunehmen, dass die Wirkung einer Verbindung im allgemeinen sich aus den Teilwirkungen der beiden Bestandteile zusammensetzt.

Die mögliche Mannigfaltigkeit der Vorgänge in der Flamme ist ja, abgesehen vom Auftreten von Elektronen, eine ausserordentlich grosse: einfache Verdampfung, Oxydation, Reduktion, Hydrolyse, elektrolytische Dissociation ist möglich. Ohne uns zunächst für irgend einen dieser Vorgänge als den vorherrschenden zu entscheiden und ihm eine massgebende Bedeutung für die Möglichkeit des Zustandekommens der selektiven Emission zu geben, muss auf Grund dieser Versuche jedenfalls betont werden, dass unter den hier gewählten Versuchsbedingungen sowohl durch Anion wie Kation eines zugesetzten Salzes die Intensität der Natriumlinie beeinflusst erscheint, und dass im besondern einerseits eine unverkennbare Bedeutung des chemisch gebundenen Sauerstoffgehaltes der Verbindung und anderseits des Atomgewichtes des Metalles zu beobachten ist.

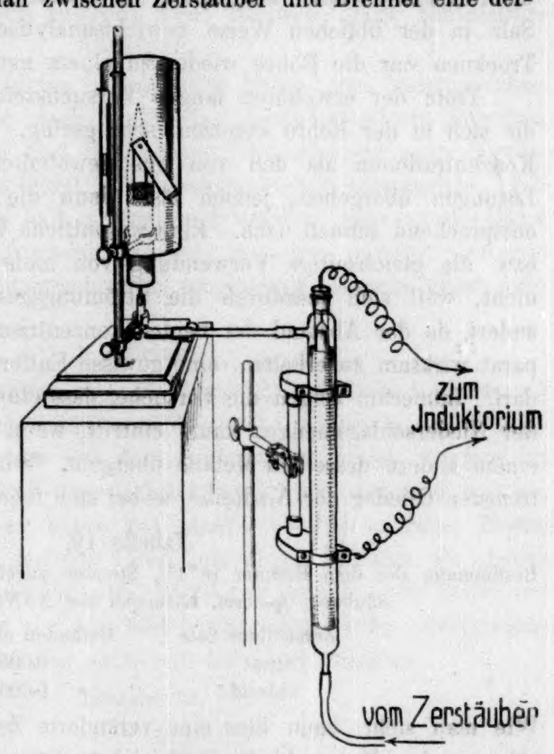
D. Feststellung der von dem Gasstrom in den Brenner geführten Salzmenge.

Obgleich schon gelegentlich des verschiedenen Verhaltens mehrerer emittierter Lichtarten eines Metalles bei der Änderung des Säurerestes erwähnt, ist eine Möglichkeit für die Ursache des Einflusses der verschiedenen Salzarten einerseits und des Zusatzes von Fremdsalzen noch nicht näher besprochen worden, nämlich die, dass die zerstäubten Mengen des wirksamen Metalles auf irgend eine Weise verändert werden. Die Art, wie dies eintreten könnte, dürfte wohl nur in den physikalischen Eigenschaften der Lösung zu suchen sein, die ihrerseits wiederum entweder durch Beeinflussung der Tropfengrösse oder der Menge oder Feinheit des entstehenden und in die Flamme gelangenden Salzstaubes auf deren Intensität einwirken würde. Derartige Eigenschaften wären, wie schon erwähnt, die Dichte, Viskosität und Oberflächenbeschaffenheit der Lösung.

Wir haben daher Zusätze von Stoffen zu einer Natriumlösung, deren Einfluss auf diese Eigenschaften beträchtlich ist, gemacht und haben gesehen, welchen Einfluss sie auf die Intensität der Flamme besassen. Die Wirkung war in vielen Fällen unverkennbar. So erniedrigte beim Zusatz von 0·2 % Saponin die Intensität der *NaCl*-Flamme von 0·75 auf 0·61, Tanninzusatz im Verhältnis 1 : 1000 ergab eine Abnahme von 0·75—0·62 = 0·15, die auch bei der Verdünnung 1 : 10000 nicht abnimmt. 10 % Glycerin erniedrigten von 0·75 auf 0·57, dagegen konnte bei Alkohol, wie die Versuche zeigen, der bis 50 % zugesetzt wurde, kein Einfluss festgestellt werden, obgleich hier eine deutliche Abnahme der Tropfengrösse entsprechend der Abnahme der Oberflächenspannung zu erkennen war. Dieser letzte Versuch lässt vermuten, dass der Alkohol den Leuchtprozess in der Flamme günstig beeinflusste und so die ungünstige Wirkung beim Zerstäubungsprozess kompensierte.

Es war also wünschenswert, die zerstäubten Mengen wenigstens in einer Anzahl von Fällen zu messen. Bei den ausserordentlich geringen Mengen, die hier in Frage kommen — Arrhenius hat auf Grund von Berechnungen, denen er die Gewichtsabnahme einer Natriumsalzperle in einem Bunsenbrenner zugrunde legte, die Konzentration bei Zerstäubung einer Normallösung in der Flamme zu $0{\cdot}4 \, . \, 10^{-7}$ g-Mol pro Liter ermittelt, während die Konzentration bei den verdünntesten von ihm benutzten Lösungen $1{\cdot}6 \, . \, 10^{-10}$ betrug —, ist die Aufgabe direkt nicht so leicht zu lösen. Schon Beckmann und Kämpfe hatten versucht, die Frage zu entscheiden, indem sie die Verbrennungsgase der leuchtenden Flamme mehrere Stunden durch eine dicke Watteschicht

leiteten und darauf den Salzgehalt der Watte bestimmten[1]), doch machte die quantitative Trennung des Salzes von der Watte erhebliche Schwierigkeiten. Schliesslich konnte die Aufgabe befriedigend gelöst werden, als wir die Eigenschaft elektrischer Entladung, Staubpartikelchen zu kondensieren und niederzuschlagen, hierzu anwandten. Vorversuche zeigten, dass sowohl Funkenentladung wie die dunkle Entladung den gleichen Effekt haben: Schaltet man zwischen Zerstäuber und Brenner eine derartige Vorrichtung, so wird bei Eintritt der Entladungen augenblicklich die erst gefärbte Flamme entleuchtet, ein Zeichen, dass aller Salzstaub zurückgehalten wird. Der saubern Handhabung für quantitative Messungen wegen benutzten wir schliesslich hierzu eine Ozonröhre von der in der Figur 6 angegebenen Form, deren Innenbelag ein im Innenrohr angebrachter Silberspiegel bildete, während der Aussenbelag aus Stanniol bestand. Wurde eine solche Röhre von geeigneter Länge und Weite (die Länge der Röhren betrug 80 cm, der Durchmesser des Aussenrohres etwa 5 cm und der Abstand der beiden Rohre ca. 1 cm) so zwischen Zerstäuber und Brenner geschaltet, dass der Gasstrom die Röhre von unten nach oben passierte (vgl. Fig. 6) so konnte keine wesentliche Abnahme der Intensität der Flamme beobachtet werden, setzte man aber das mit der Ozonröhre verbundene Induktorium in Tätigkeit, so entfärbte sich die Flamme alsbald. Um genügende Mengen Salzstaub in der Röhre zu kondensieren, war es erforderlich, den Versuch über $1^1/_2$ Stunden



Apparat zur Bestimmung des Salzgehaltes der Flamme.
$^1/_8$ wirkl. Grösse.
Fig. 6.

[1]) Vgl. den Apparat Zeitschr. f. physik. Chemie 40, 466, Fig. 21.

auszudehnen. Nach einstündigem Betrieb liess jedoch die Wirkung der Ozonröhre nach, indem die Flamme, die während des ganzen Versuches brannte, allmählich sich wieder zu färben begann. Wir zogen es deshalb vor, für jeden Versuch die Ozonröhre nach dreiviertel Stunden mit einer andern nicht gebrauchten, bzw. gereinigten und lufttrockenen Röhre auszuwechseln. Die verwendeten Röhren wurden dann einfach mehrmals mit Wasser ausgespült, die Waschwasser eingedampft und das Salz in der üblichen Weise gewichtsanalytisch bestimmt. Nach dem Trocknen war die Röhre wieder zu einem neuen Versuch bereit.

Trotz der erwähnten langen Versuchszeit sind die Mengen Salz, die sich in der Röhre absetzen, sehr gering. Man kann ja zu höhern Konzentrationen als den von uns gewöhnlich angewandten $^1/_2$-norm. Lösungen übergehen, jedoch lässt dann die Wirksamkeit der Röhre entsprechend schnell nach. Eine wesentliche Verlängerung der Röhren, bzw. die gleichzeitige Verwendung von mehrern empfiehlt sich auch nicht, weil sich hierdurch die Strömungsgeschwindigkeit des Gases ändert, da der Abstand der beiden konzentrischen Rohre, um den Apparat wirksam zu erhalten, eine gewisse Entfernung nicht überschreiten darf. Immerhin zeigen die Versuche, dass ein wesentlicher Unterschied der Niederschlagsmengen kaum eintritt, wenn man von einem Salz zu einem andern desselben Metalls übergeht. Wir wählten hierzu die extremsten Glieder der *Na*-Reihe, wobei sich folgendes ergab (Tabelle 19).

Tabelle 19.

Bestimmung der dem Brenner in $1^1/_2$ Stunden zugeführten *Na*-Menge bei Zerstäubung $^1/_2$-norm. Lösungen von $NaNO_3$ und $NaCl$.

Zerstäubtes Salz	Gefunden als Na_2SO_4
Nitrat	0·0054 g
Chlorid	0·0056 g

Wie man sieht, kann hier eine veränderte Zerstäubung nicht zur Erklärung der Unterschiede in den Intensitäten herangezogen werden. Im weitern Verlauf der Untersuchung sind noch Messungen ausgeführt, die diese Befunde bestätigen. Berechnet man aus obigen Zahlen die Konzentration des *Na* in dem dem Brenner zugeführten Gase, so ergibt sich etwa $0{\cdot}7 . 10^{-4}$ Millimol pro Liter. Es ist klar, dass infolge der durch das Ausströmen des Gases zur Verbrennung angesogenen Luft und weiterhin durch die infolge der hohen Temperatur der Flamme entstandenen Ausdehnung der Gase die Konzentration in der Flamme als noch wesentlich geringer wird angesehen werden müssen. Es ist in dieser Hinsicht um so auffälliger, dass auch unter diesen Umständen die Beeinflussung der in minimaler Menge vorhandenen Anionen in der

Flamme so merklich hervortritt; wir werden sehen, dass sie bei den Erdalkalien, zu deren Besprechung wir nun übergehen wollen, noch weit höhere Werte erreichen kann. Die grossen Änderungen der Intensität, welche durch Zusatz von Fremdsalzen in den obigen und folgenden Versuchen hervortraten, sollen erst später näher erörtert werden.

E. Einfluss der Natur des Säurerestes bei den Erdalkalien auf die Intensität gewisser Linien, bzw. Banden ihrer Emissionsspektren.

Die Auswahl der Linien dieser sehr linien- und bandenreichen Spektra wurde zunächst nach praktischen Gesichtspunkten getroffen, indem diejenigen Linien und Banden zur Untersuchung gewählt wurden, die nach ihrer Helligkeit gut messbar zu sein versprachen. Die Lösungen waren wieder halb normal und wurden, ganz entsprechend der Darstellung der Natriumsalzlösungen, aus dem reinsten Carbonat des Handels und den entsprechenden äquivalenten Mengen Säure hergestellt.

1. Calcium.

Beim Calcium wählten wir die Linie $\lambda = 620$ im Gelbrot und $\lambda = 554$ im Grün; erstere ist von Eder und Valenta[1]) als Chloridlinie mit hoher Lichtstärke (10 der angewandten Skala), letztere als sogenannte Oxydlinie mit der Lichtstärke 8 charakterisiert worden. Hagenbach und Konen haben die Linie $\lambda = 620$ in ihrem Photogramm des Spektrums der mit $CaCl_2$ gespeisten Flamme als „helles Gebiet" erhalten; bei $\lambda = 552—557$ erwähnen sie ein „sehr helles Gebiet", was also der Lage von $\lambda = 554$ entsprechen würde. Bemerkenswerterweise erhielten sie dies auch mit der Chloridflamme.

Tabelle 20.

Calcium.

Konzentration: halbmolar.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6·0.
Gasdruck in mm Wasser = 32.

Verbindungen	α für $\lambda = 620$ Chloridlinie orange	α für $\lambda = 554$ Oxydlinie grün	$i = \frac{J_{Ca}}{J_{konst.}}$ rot	$i = \frac{J_{Ca}}{J_{konst.}}$ grün	i in Hefnereinheiten rot	i in Hefnereinheiten grün
Calciumchlorid	15° 52′	9° 40′	0·0808	0·0290	0·00251	0·000899
Calciumacetat	14 16	8 19	0·0647	0·0214	0·00202	0·000651
Calciumnitrat	12 45	7 47	0·0512	0·0187	0·00158	0·000589

[1]) Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, S. 92, Wien 1904. Kommissionsverlag W. Knapp, Halle a. S.

In der vorstehenden Tabelle 20 sind die Ergebnisse der Untersuchung mitgeteilt. Für beide Linien ergibt sich die Reihenfolge der Intensitäten:

Chlorid > Acetat > Nitrat.

Hinsichtlich der „Oxydlinie" $\lambda = 554$ ist diese Reihenfolge bemerkenswert, da man erwarten sollte, dass sie mit einer Nitratlösung zu stärkerer Entfaltung gelangt. Wir haben daher die Versuche noch einmal mit konzentrierten Lösungen wiederholt. Die Ergebnisse sind im folgenden wiedergegeben. Wie man erkennt, bestätigen sich die obigen Versuche völlig (Tabelle 21). Die Unterschiede sind sogar noch wesentlich grösser geworden.

Tabelle 21.

Konzentration: vierfachmolar.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Litern pro Minute = 6·0.
Gasdruck in mm Wasser = 32.

Verbindungen	α für $\lambda = 620$ Chloridlinie orange	α für $\lambda = 554$ Oxydlinie grün	$i = \frac{J_{Ca}}{J_{konst.}}$ rot	$i = \frac{J_{Ca}}{J_{konst.}}$ grün	i in Hefnereinheiten rot	i in Hefnereinheiten grün
Calciumchlorid	55° 19′	33° 20′	2·09	0·433	0·00537	0·00111
Calciumnitrat	43 4	25 32	0·874	0·228	0·00224	0·000591

Subjektive Beobachtungen der Färbungen mit dem Winkelzerstäuber ergaben deutlich die grössere Intensität der Chloridflamme.

Die Messungen der zerstäubten Mengen des Chlorides und Nitrates lieferten übereinstimmende Werte (Tabelle 22).

Tabelle 22.

Bestimmung der dem Brenner in $1^1/_2$ Stunden zugeführten *Ca*-Mengen bei Zerstäubung normaler Lösungen von $CaCl_2$ und $Ca(NO_3)_2$.

Zerstäubtes Salz	Gef. als CaO
$CaCl_2$	0·00309
$Ca(NO_3)_2$	0·00299

Zur Vervollständigung dieser Versuche haben wir uns darauf wiederum dem Einfluss fremder Zusätze speziell auf die Intensität von $\lambda = 620$ zugewandt.

Hier war anders als bei den Natriumsalzen zu erwarten, dass der Zusatz eines Chlorides die Intensität weniger ungünstig beeinflussen würde. Nachstehende Tabelle, die den Einfluss verschiedener Lithiumsalze demonstriert, bestätigt dies (Tabelle 23).

Bei einem Vergleich der Zusätze von Magnesiumsalzen tritt jedoch nach Tabelle 24 wieder offenbar ein spez. Einfluss des Kations

Tabelle 23.

Einfluss des Säurerestes einer 1-norm. Lithiumlösung auf die Intensität einer $^1/_2$-mol. Calciumchloridlösung.

Zusatz	Ablesungs-winkel	Intensität der Calciumlinie $\lambda = 260$, Chloridlinie	Differenz gegen die reine Calciumlösung
—	39°43′	0·690	—
1-norm. $LiCl$	37 1	0·569	0·122
1-norm. $LiCH_3COO$	36 35	0·551	0·139
1-norm. $LiNO_3$	36 29	0·549	0·143

Tabelle 24.

Einfluss des Säurerestes einer $^1/_2$-mol. Magnesiumlösung auf die Intensität einer $^1/_2$-mol. Calciumchloridlösung.

Zusatz	Ablesungs-winkel	Intensität der Calciumlinie	Differenz gegen die reine Calciumlösung
—	39°43′	0·690	—
$^1/_2$-mol. $Mg(NO_3)_2$	35 55	0·525	0·165
$^1/_2$- „ $Mg(Cl_2)_2$	34 21	0·467	0·223
$^1/_2$- „ $Mg(CH_3COO)_2$	33 44	0·446	0·244

Tabelle 25.

Einfluss des Säurerestes einer 1-norm. Natriumlösung auf die Intensität einer $^1/_2$-mol. Calciumchloridlösung.

Zusatz	Ablesungs-winkel	Intensität der Calciumlinie	Differenz gegen die reine Calciumlösung
—	39°43′	0·690	—
1-norm. $NaCl$	38 26	0·630	0·0603
1-norm. $Na(CH_3COO)$	37 52	0·605	0·085
1-norm. $NaNO_3$	37 47	0·601	0·089

störend hervor (vgl. S. 416). Die Reihenfolge, in der die Anionen die Intensität der *Ca*-Linie zu beeinflussen scheinen, ist bei Zusatz von Magnesiumsalzen:

$$CH_3 . COO' > Cl' > NO_3'.$$

Das Nitrat sollte eigentlich, wenn das Anion allein zur Wirkung gelangte, schwächender wirken als das Chlorid. Das Umgekehrte ist der Fall. Nach Tabelle 25 wirken hingegen die Natriumsalze in gleichem Sinne, wie diejenigen des Lithiums (Tabelle 23).

2. Strontium.

Bei Strontium untersuchten wir zunächst die Linie $\lambda = 460.8$ im Blau, die nach Eder und Valenta eine Metallinie von der Lichtstärke 10 ist, — Hagenbach und Konen haben sie als „sehr helle scharfe Linie" im Flammenspektrum des Nitrates photographiert, — ferner die gelbrote Oxydlinie $\lambda = 666.5$ von der Lichtstärke 8. Die Versuche sind im folgenden wiedergegeben (Tabelle 26). Da die Intensitäten, wie man erkennt, ziemlich gering sind, so wurden die Werte mit Lösungen höherer Konzentration kontrolliert.

Tabelle 26.

Strontium.
Konzentration = halbmolar.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Litern pro Minute = 6·0.
Gasdruck in mm Wasser = 32.

Verbindungen	α für $\lambda = 666.5$ Oxydlinie rot	α für $\lambda = 461$ Metallinie blau	$i = \frac{J_{Sr}}{J_{konst.}}$	$i = \frac{J_{Sr}}{J_{konst.}}$	i in Hefnereinheiten rot	i in Hefnereinheiten blau
Strontiumformiat	15° 34′	10° 2′	0·0776	0·0313	0·00148	0·000589
Strontiumnitrat	15 27	10 5	0·0764	0·0316	0·00144	0·000611
Strontiumbromid	15 23	10 4	0·0757	0·0316	0·00144	0·000608
Strontiumchlorid	15 19	10 39	0·0750	0·0354	0·00143	0·000665
Strontiumacetat	14 59	10 45	0·0716	0·0360	0·00137	0·000684

Wie erkennbar (Tabelle 27), sind bei beiden Lichtarten die Unterschiede nicht erheblich, aber die Reihenfolge der Intensitäten kehrt sich bei der „Oxydlinie" gerade um. Begreiflicherweise ist hier das Nitrat stärker, während es bei der „Metallinie" Acetat und Chlorid sind. Eigentümlich ist nur, dass das Formiat sich in beiden Fällen an das Nitrat anschliesst, also an dem entgegengesetzten Ende der Reihe sich befindet, wie das Acetat. Eine Messung der zerstäubten Mengen dieser Salze ergab jedoch wiederum ihre Gleichheit (Tabelle 28). Übrigens hat, wie man aus Tabelle 8 erkennt, Gouy bereits eine von Eder und Valenta als Oxydlinie, bezeichnete Linie $\lambda = 606$ gemessen und hier die Reihenfolge der Intensitäten wie folgt gefunden:

Acetat > Chlorid > Nitrat.

Ferner interessierte die Untersuchung der von Eder und Valenta als Chloridlinie bezeichneten orangen Linie bei $\lambda = 635$. Diese Linie scheinen nämlich Hagenbach und Konen mit der Nitratflamme pho-

Tabelle 27.

Strontium.

Konzentration = doppeltmalor.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Litern pro Minute = 6·0.
Gasdruck in mm Wasser = 32.

Verbindungen	α für λ = 635 Chloridlinie? orange	$i = \frac{J_{Sr}}{J_{konst.}}$	i in Hefnereinheiten	α für λ = 666·5 Oxydlinie rot	$i = \frac{J_{Sr}}{J_{konst.}}$	i in Hefnereinheiten
Strontiumnitrat	27° 6′	0·262	0·000676	57° 27′	2·45	0·00637
Strontiumchlorid	24 47	0·213	0·000546	54 44	2·00	0·00514

Verbindungen	α für λ = 646 rot	$i = \frac{J_{Sr}}{J_{konst.}}$	i in Hefnereinheiten	α für λ = 461 Metall blau	$i = \frac{J_{Sr}}{J_{konst.}}$	i in Hefnereinheiten
Strontiumnitrat	36° 25′	0·544	0·00141	33° 6′	0·425	0·00109
Strontiumchlorid	34 14	0·463	0·00120	33 32	0·439	0·00114

Tabelle 28.

Bestimmung der dem Brenner in 1½ Stunde zugeführten *Sr*-Mengen bei Zerstäubung der Lösungen von Formiat und Acetat.

Zerstäubtes Salz	Intensität von		gef. als $SrSO_4$
	λ = 666·5	λ = 461	
Formiat	1·04	0·29	0·0034
Acetat	0·92	0·31	0·0035

tographiert zu haben[1]). Wir untersuchten Bromid[2]), Chlorid und Nitrat bei dieser Wellenlänge und fanden Bromid und Chlorid gleich, das Nitrat jedoch ganz erheblich stärker wirkend als das Chlorid, wie man ebenfalls aus Tabelle 27 ersieht. Allerdings findet sich in nicht grosser Entfernung bei $\lambda = 646$ nach Eder und Valenta eine Oxydlinie von etwa gleicher Helligkeit, doch ist die Dispersion des Spektralphotometers gross genug, dass keine Beeinflussung von seiten der Oxydlinie $\lambda = 646{\cdot}5$ anzunehmen ist. Wir massen auch diese Linie, $\lambda = 646$, und fanden, wie zu erwarten war, das Nitrat stärker als das Chlorid (Tabelle 27).

[1]) Vgl. Atlas der Emissionsspektren S. 19. Sie haben wohl deshalb die Angabe als Chloridlinie mit ? versehen.

[2]) Fehlt in der Tabelle.

Als Resultat dieser Versuche ergibt sich wieder, dass nicht nur die Intensität, sondern auch die Farbnuance der Flamme beim Übergang von einem Salz zu einem andern verändert werden kann.

Analoge Versuche, wie die bei *Li* mit dem Winkelzerstäuber angestellten, bestätigten diese Vermutung; die Nitrat- und Formiatflamme zeigt eine rötere Nuance als die Chlorid- und Acetatflamme.

Was die Tatsache anlangt, dass die Linie bei $\lambda = 635$ mit dem Nitrat stärker erhalten wird, als mit dem Chlorid, macht die Annahme Eder und Valentas, dass es sich um eine Chloridlinie handelt, zweifelhaft. Immerhin muss bei diesen wie den übrigen Messungen bedacht werden, dass sich über das selektive Flammenemissionsspektrum der Metalle in sehr vielen Fällen ein kontinuierliches lagert, und es darf der Einfluss dieses nicht ausser acht gelassen werden.

3. Baryum.

Beim Baryum untersuchten wir die Linie $\lambda = 487$ im Blau, die nach Eder und Valenta eine Oxydlinie von der Lichtstärke 10 ist, von Hagenbach und Konen jedoch mit $BaCl_2$ nur als „Aufhellung" erhalten werden konnte, und die „Metallinie" (Lichtstärke 10 nach Eder und Valenta) im Grün bei $\lambda = 553{\cdot}6$, der nach Eder und Valenta allerdings die ziemlich lichtstarken Oxydlinien bei $\lambda = 549$ und $\lambda = 566$ benachbart sind. Um auch das schwer lösliche Nitrat untersuchen zu können, mussten wir hier $^1/_4$-norm. Lösungen anwenden Die Beobachtung der Chloridflamme wurde mit $^1/_2$-norm. Lösungen wiederholt und das Bromid der Untersuchung hinzugefügt. Die Tabellen 29 und 30 geben Aufschluss über die Beobachtungen. Die Reihenfolge der Intensitäten ist hier wie beim Calcium (Tabelle 20 und 21) für

Tabelle 29.

Baryum.

Konzentration = halbmolar.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Litern pro Minute = 6·0.
Gasdruck in mm Wasser = 32.

Verbindungen	α für $\lambda = 553{\cdot}6$ Metallinie grün	α für $\lambda = 487$ Oxydlinie blau	$i = \frac{J_{Ba}}{J_{konst.}}$ grün	$i = \frac{J_{Ba}}{J_{konst.}}$ blau	i in Hefnereinheiten grün	i in Hefnereinheiten blau
Baryumacetat	14° 31′	25° 35′	0·0671	0·229	0·000174	0·000598
Baryumchlorid	14 12	23 57	0·0640	0·197	0·000166	0·000520
Baryumbromid	12 35	23 18	0·0498	0·185	0·000130	0·000494

Tabelle 30.

Baryum.

Konzentration = viertelmolar.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Litern pro Minute = 6·0.
Gasdruck in mm Wasser = 32.

Verbindungen	α für $\lambda = 553·6$ Metallinie grün	α für $\lambda = 487$ Oxydlinie blau	$i = \frac{J_{Ba}}{J_{konst.}}$ grün	$i = \frac{J_{Ba}}{J_{konst.}}$ blau	i in Hefnereinheiten grün	i in Hefnereinheiten blau
Baryumnitrat	26° 2′	42° 17′	0·239	0·872	0·0000576	0·000199
Baryumacetat	24 1	39 26	0·199	0·676	0·0000480	0·000163
Baryumchlorid	23 6	39 25	0·182	0·676	0·0000432	0·000162

Tabelle 31.

Baryum.

Bestimmung der dem Brenner in 1 ½ Stunde zugeführten zerstäubten Mengen von Ba bei Zerstäubung von Baryumbromid und Baryumacetat.

$BaBr_2$	0·0146
$Ba(CH_3COO)_2$	0·0151

beide untersuchten Wellenlängen gleich, während aber dort das Chlorid die intensivsten Flammen lieferte, steht hier das Nitrat an der Spitze. Die Unterschiede sind wiederum nicht unbeträchtlich, jedoch war auch hier, wie der Versuch lehrte, ein Unterschied in der zerstäubten Menge zwischen Chlorid und Nitrat nicht festzustellen (vgl. Tabelle 31). Subjektive Beobachtungen der Färbungen mit dem Winkelzerstäuber ergaben deutlich die grössere Intensität der Nitratflamme.

F. Über die Änderung des Einflusses verschiedener Zusätze auf die Intensität der *Na*- und *Ca*-Flamme mit der Konzentration.

Wie wir im Laufe der Untersuchung gesehen haben, ist der Einfluss von Zusätzen ohne Zweifel sowohl von dem negativen wie von dem positiven Bestandteil abhängig. Wollen wir daher den Einfluss des Kations für sich betrachten, so müssen wir als Anion immer dasselbe wählen. Dies ist auch in Tabelle 18 geschehen. Es entsteht aber noch die zweite Frage: der Einfluss welcher Mengen als vergleichbar angesehen werden soll, wenn man von einem Salz zum andern übergeht. Sind die Metalle in den betreffenden Verbindungen gleichwertig, so macht die Entscheidung keine Schwierigkeit. Man wird am besten äquivalente Mengen vergleichen, denn die Zahl der zugesetzten positiven und negativen Bestandteile wird dann gleich sein. Geht man jedoch zu einem höherwertigen Metall über, so werden bei Vergleich äqui-

valenter Mengen des Anions die Mengen des positiven Bestandteiles entsprechend der Zunahme der Wertigkeit abnehmen, und nur die Menge des Anions bleibt konstant. Ein direkter Vergleich ist daher nicht möglich. Vergleicht man dagegen molekulare Mengen, so hat man mit wachsender Wertigkeit eine Zunahme des negativen Bestandteiles. Könnte man den alleinigen Einfluss des negativen Bestandteiles, z. B. des Cl', zahlenmässig ermitteln, unter der Voraussetzung, er sei überall derselbe, so könnte man durch eine einfache Subtraktion zu vergleichbaren Werten gelangen. Das Ammoniumchlorid hierfür heranzuziehen, ist kaum angängig, denn es ist die Chlorwirkung des NH_4Cl dem Cl' nicht gleich zu setzen, noch weniger aber dem Cl' irgendeiner Verbindung, deren Beständigkeit in den Flammengasen uns nicht bekannt ist. So kann man sich z. B. nach Tabelle 32 die Wirkung des Ammoniumchlorides nicht erklären aus der Summe der Wirkungen von HCl und NH_3. Denn durch die äquivalente Menge Salzsäure wird die Intensität der $^1/_2$-norm. $NaCl$-Lösung ausserordentlich viel stärker herabgesetzt, als durch Chlorammonium, und Ammoniak allein erniedrigt gering, wenn auch merklich. Noch weniger kommt man zum Ziel, wenn man die Wirkung z. B. von KCl analog erklären wollte. Wir haben uns daher vorläufig auf derartige Berechnungen nicht eingelassen, und die genauere Entscheidung der Frage, wie gross der Einfluss der einzelnen Metalle ist, bleibt einstweilen dahingestellt.

Tabelle 32.

Bestimmung der Intensität einer $^1/_2$-norm. Natriumchloridlösung bei Zusatz äquivalenter Mengen anderer Salze.

Zusatz	Ablesungswinkel	$i = \frac{J\,\text{Nat.}}{J\,\text{konst.}}$	Differenz gegen die reine Natriumchloridlösung
—	40° 55′	0·751	—
Ammoniak	40 50	0·747	0·00441
Kaliumhydroxyd	40 3	0·707	0·0447
Ammoniumchlorid	39 1	0·657	0·0947
Kaliumchlorid	38 16	0·622	0·129
Salzsäure	38 1	0·611	0·140

Immerhin interessierte die Frage, wie sich die Intensität einer Flamme mit der Konzentration eines Zusatzes ändere. Anfänglich schien es nämlich, als wenn dies proportional der zugesetzten Salzmenge erfolge. Aus der grossen Menge der Kombinationsmöglichkeiten wählten wir zunächst das Natrium als Untersuchungsmetall in der Form des Chlorides und fügten der normalen Lösung dieses Metalles wachsende

Tabelle 33.

Bestimmung der Intensität einer 1-norm. Natriumchloridlösung bei Zusatz anderer Chloride.

α und i einer 1-norm. $NaCl$-Lösung = 43° 42′ — 0·913.

Konzentrationen des Zusatzes	Lithiumchlorid		Calciumchlorid		Magnesiumchlorid	
	α	$i = \frac{J_{Na}}{J_{konst.}}$	α	$i = \frac{J_{Na}}{J_{konst.}}$	α	$i = \frac{J_{Na}}{J_{konst.}}$
$^1/_2$-molar	—	—	—	—	41° 12′	0·766
1-molar	39° 46′	0·693	39° 38′	0·686	38 11	0·619
2-molar	36 1	0·528	35 31	0·509	32 30	0·406
3-molar	32 49	0·416	30 49	0·356	25 24	0·225
4-molar	29 47	0·328	26 2	0·239	18 12	0·108

Tabelle 34.

Bestimmung der Intensität einer $^1/_2$-molar. Calciumchloridlösung bei Zusatz anderer Chloride.

α und i einer $^1/_2$-mol. $CaCl_2$-Lösung = 39° 43′ — 0·690.

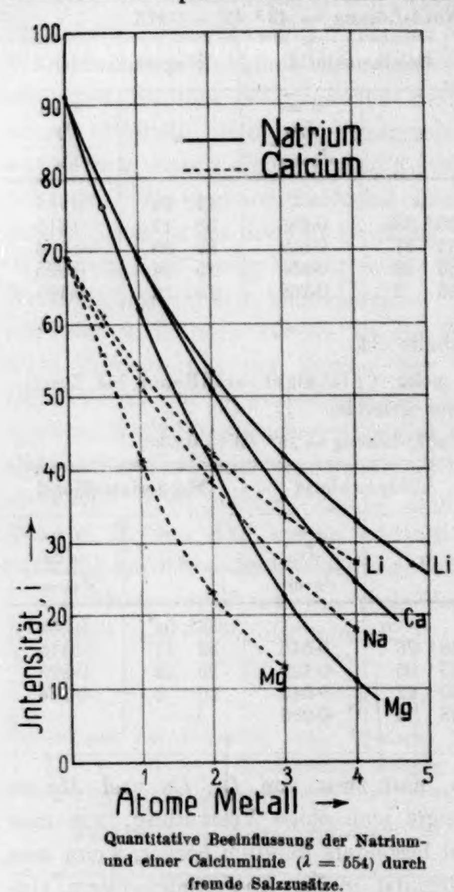
Konzentrationen des Zusatzes	Natriumchlorid		Lithiumchlorid		Magnesiumchlorid	
	α	$i = \frac{J_{Ca}}{J_{konst.}}$	α	$i = \frac{J_{Ca}}{J_{konst.}}$	α	$i = \frac{J_{Ca}}{J_{konst.}}$
$^1/_2$-molar	—	—	—	—	36° 54′	0·564
1-molar	35° 50′	0·521	36° 26′	0·545	32 47	0·415
2-molar	31 59	0·387	33 00	0·422	25 33	0·229
3-molar	27 34	0·273	30 22	0·343	20 5	0·134
4-molar	23 10	0·183	28 34	0·296	—	—

Mengen eines zweiten Chlorides, und zwar von *Li*, *Ca* und *Mg* zu (Tabelle 33). In allen Fällen zeigte sich obige Vermutung, wie man erkennt, nicht bestätigt. Dies tritt besonders deutlich hervor, wenn man die erhaltenen Werte für die Intensität in ein Koordinatensystem einträgt mit der Intensität als Ordinate und der Zahl der in der zugesetzten Substanz enthaltenen Metallatome als Abszisse. Allerdings verlaufen die Kurven (Fig. 7) zunächst ziemlich linear, krümmen sich jedoch bald beträchtlich nach der Abszissenachse zum Zeichen, dass der Einfluss mit wachsender Konzentration geringer wird. Dies ist auch ganz begreiflich, denn bei dem starken Einfluss, den der Zusatz anfänglich ausübt, müsste schon bei nicht allzu erheblichen Konzentrationen des Zusatzes die Intensität der Flamme auf Null herabgedrückt sein. Um diesen typischen Verlauf der Kurven noch an einem Beispiel zu untersuchen, haben wir uns der Betrachtung der *Ca*-Linie 554 zugewandt.

Das Ergebnis ist qualitativ das gleiche, nur sind hier die entsprechenden Kurven (Fig. 7) noch wesentlich stärker gekrümmt (Tabelle 34). Von einer Proportionalität kann höchstens im anfänglichen Teil der Kurven geredet werden. Als Zusatzmetalle wurden hier wiederum *Li* und *Mg* und ausserdem noch *Na* gewählt. Vergleicht man die beiden Kurvenscharen untereinander, so bemerkt man, dass die räumlichen Lagen der Linien zueinander beim *Ca* (Tabelle 34) und *Na* (Tabelle 33) dieselbe ist, und zwar folgen sich, der Stärke ihrer Wirkung auf das Untersuchungsmetall nach geordnet:

Li, *Ca*, *Mg* (Tabelle 33),

bzw. *Li*, *Na*, *Mg* (Tabelle 34). Auch hier tritt wieder das Magnesium als ein Metall von besonders starker Wirkung aus der Atomgewichtsreihe heraus. Bei dieser Sachlage erschien es von Interesse, ob die Intensität einer gefärbten Flamme auch durch gesonderte Zuführung von zerstäubter Magnesiumsalzlösung verändert würde. Zur Zerstäubung diente Entwicklung von Wasserstoff mit Zink in einer angesäuerten Magnesiumlösung. Eine Beeinflussung konnte hierbei nicht beobachtet werden.



Quantitative Beeinflussung der Natrium- und einer Calciumlinie ($\lambda = 554$) durch fremde Salzzusätze.

Fig. 7.

Sich schon auf Grund der obigen Versuchen eine allgemeine Vorstellung von dem eigentümlichen Einfluss fremder Metallsalzzusätze auf das Emissionsvermögen eines in der Bunsenflamme leuchtenden Metalles zu machen, wäre verfrüht. Auf die Wirkung des Sauerstoffgehaltes der Salze einerseits und die des Atomgewichtes des zugesetzten Metalles ist schon hingewiesen worden. Aber es ist wahrscheinlich, dass noch eine ganze Reihe anderer Faktoren wie Flüchtigkeit, Dissociierbarkeit und chemische Reaktionsfähigkeit und vor allem auch

physikalische Eigenschaften der Lösungen auf die Erscheinung von Einfluss sind.

G. Einfluss der Zusätze von fremden Salzen auf die Menge und Zusammensetzung des Salzstaubes.

Schon früher ist darauf hingewiesen worden, dass die Intensitätsabnahmen, welche durch äquivalente Mengen verschiedener Metalle verursacht werden, zunächst mit dem spez. Gew. der verstäubten Flüssigkeiten parallel gehen.

Um den Einfluss einer Änderung des spez. Gew. der Lösungen genauer kennen zu lernen, haben wir die vorhin geschilderte Methode zur Messung der zerstäubten Mengen einer Revision unterzogen. Da sich, nachdem der Entstäubungsversuch längere Zeit im Gang war, zeigte, dass der Verbindungsschlauch zwischen Zerstäuber und Ozonröhre bei Annäherung eines Konduktors Funken gab, jedenfalls infolge Eintretens von Leitfähigkeit der Glasoberfläche durch Feuchtigkeit, so konnte schon hier ein Niederschlagen des Salzstaubes eintreten, der für die Messung verloren gegangen wäre. Wir haben deshalb diese Verbindung durch eine Glasröhre von gleichem Lumen wie der Schlauch ersetzt und sie überdies an der Verbindungsstelle mit dem Zerstäuber innen und aussen geerdet, so dass das Zerstäubungsgefäss sicher frei von elektrischer Spannung blieb. Die sich in dem Verbindungsstück niederschlagende Salzstaubmenge konnte hierdurch leicht wie die in der Ozonröhre enthaltene zur Wägung gebracht werden. Da aber anzunehmen war, dass die Röhre auch bei Fehlen der Entladung allmählich sich mit Salzstaub beschlagen würde, so wurde die Bestimmung der ausschliesslich in die Flamme gelangenden Salzstaubmenge so vorgenommen, dass einmal die Salzmenge in Verbindungsstück und Ozonröhre bei Betrieb des Induktoriums und völlig entleuchteter Flamme, dann ohne die Entladung bei gefärbter Flamme gemessen und als der eigentlich in die Flamme gelangende Salzstaub die Menge angesehen wurde, welche sich als Differenz beider Messungen ergab. Auf diese Weise gelangten natürlich grössere Mengen zunächst zur Wägung, was die Genauigkeit der Wägungen erhöht.

Trotz dieser abgeänderten Versuchsbedingungen stimmen die Ergebnisse annähernd mit den nach der früher beschriebenen Methode überein. Daraus geht hervor, dass die sich in der Ozonröhre absetzende Menge Salzstaub bei fehlender Entladung verschwindend ist, eine Tatsache, die übrigens schon daraus erhellt, dass die Einschaltung der Ozonröhre das Licht der Flamme nicht merklich schwächt. So war

früher bei einer Versuchsdauer von 90 Minuten mit $^1/_2$-norm. $NaCl$ gefunden worden 5·4 mg Na_2SO_4, bei Anwendung der abgeänderten Methode bei einer Versuchsdauer von 75 Min. 4·3 mg Na_2SO_4.

Weiterhin ergab sich, dass die der Flamme zugeführte Menge der Versuchsdauer ziemlich proportional war: Für $^1/_2$-norm. $NaCl$-Lösung wurde gefunden bei Versuchsdauer von:

75 Min.	43 Dezimilligr. Na_2SO_4
160 „	82 „ „
225 „	119 „ „

Der Einfluss des Fremdsalzes auf die zerstäubte Menge geht scheinbar sehr eindeutig aus der im nachstehenden zusammengefassten Versuchsreihe hervor, in der die dem Brenner zugeführten $NaCl$-Mengen bei Zerstäubung einer Lösung von konstantem Gehalt angegeben sind, wenn die Lösung das eine Mal rein, das andere Mal beschwert durch ein Fremdsalz angewandt wurde.

Tabelle 35.

	Zusammensetzung der Lösung	spez. Gew.	Na_2SO_4 gef.	Versuchsdauer
1.	$^1/_2$-norm. $NaCl$ —	1·020	43	75 Min.
	„ „ + 4-norm. NH_4Cl	1·085	30	
2.	$^1/_2$-norm. $NaCl$ —	1·020	82	150 Min.
	„ „ + 2-molar. $MnCl_2$	1·191	47	
3.	$^1/_2$-norm. $NaCl$ —	1·020	82	150 Min.
	„ „ + 2-molar. $MgCl_2$	1·161	52	

Ändert man aber das spez. Gew. der Lösung nur dadurch, dass man die Konzentration des Salzes erhöht, so geht Salzmenge und Konzentration in einem beträchtlichen Konzentrationsintervall fast proportional:

Tabelle 36.

Konzentration	gef. Na_2SO_4	Spez. Gew.
$NaCl$ $^1/_4$-norm.	20	1·010
$NaCl$ $^1/_2$-norm.	43	1·020
$NaCl$ 1-norm.	77	1·040
$NaCl$ 2-norm.	130	1·081

Dies ist um so auffälliger, als die von Gouy aufgefundenen Beziehungen zwischen Konzentration und Intensität in diesem Konzentrationsbereich nicht, sondern erst bei viel verdünntern Lösungen Gültigkeit haben. Die Versuche in der nächsten Tabelle sind so ausgeführt, dass die Konzentrationen sich wie 1 : 4 verhalten, die Intensitäten mussten sich wie 1 : 2 verhalten. Dies ist, wie man sieht, jedoch nur bei den niedrigen Konzentrationen der Fall.

Tabelle 37.

c	α	i
2-norm.	56° 39′	2·31
$^1/_2$-norm.	51 19	1·56
$^1/_8$-norm.	45 59	1·07
$^1/_{32}$-norm.	35 39	0·51
$^1/_{128}$-norm.	24 54	0·21
$^1/_{512}$-norm.	16 43	0·090

Leider war bei geringen Konzentrationen eine Messung der zerstäubten Mengen schwierig genau durchführbar. Jedoch liegt kein Grund vor anzunehmen, dass bei diesen die zerstäubten Mengen nicht parallel der Konzentration der Salzlösungen gehen sollten. Aus Tabelle 36 erkennt man, dass Abweichungen gerade erst bei den hohen Konzentrationen bemerkbar werden.

Dass die Änderung des spez. Gew. nicht ausschliesslich die Intensität bei Zusatz eines Fremdsalzes beeinflusst, möge noch folgende Versuchsreihe erläutern. Es wurde die Intensität einer $NaCl$-Lösung untersucht, die $BaCl_2$ in $^1/_4$-molar-Konzentration enthielt, ihr spez. Gew. bestimmt und darauf Lösungen von gleichem spez. Gew. unter Zusatz von NH_4Cl und $MnCl_2$ so hergestellt, dass die Na-Konzentration in allen Lösungen die gleiche blieb. Ein weiterer Versuch wurde nach Tabelle 38 mit $NaCl$-Lösung unter Zusatz von Manganochlorid, bzw. Ammoniumchlorid, angestellt.

Tabelle 38.

Zusammensetzung der zerstäubten Lösung	α	i
$^1/_2$-norm. $NaCl$ + $^1/_4$-molar. $BaCl_2$	52° 53′	1·746
" " + NH_4Cl	46 51	1·138
" " + $MgCl_2$	50 7	1·432
$^1/_2$-norm. $NaCl$ + $^1/_2$-molar $MnCl_2$	50 15	1·446
" " + NH_4Cl	48 3	1·238

Von einer Übereinstimmung der Intensität ist nichts zu bemerken, was wohl hätte erwartet werden können, wenn nur die Beschwerung der Lösung durch das Fremdsalz massgebend für den Rückgang der Intensität wäre.

Dass bei Lösungen, welche Salzgemische enthalten, die Verhältnisse sich sehr komplizieren können, geht aus Versuchen hervor, in denen die Mengen und das Verhältnis der Mengen der beiden gelösten Stoffe bestimmt worden sind. Dieselben ergaben nicht nur eine Verminderung der absoluten Mengen (vgl. Tabelle 35), sondern eine Verschiebung der Salzmengen gegeneinander und in dem Sinne, dass bei spezifisch schwererem Bestandteil eine stärkere Verminderung stattfindet.

Tabelle 39.

Zusammensetzung der zerstäubten Lösung	Salzstaub in Dezimilligramm gefunden			Dichte der Lösung
$^1/_2$-mol. $NaCl$	82 Na_2SO_4	—	—	1·020
$^1/_2$-mol. $NaCl$ + 2-mol. $MnSO_4$	47 „	59 Mn_3O_4	121 $MnSO_4$	1·191
$^1/_2$-mol. $NaCl$ + 2-mol. $MgCl_2$	52 „	68 MgO		1·161

Die Zahl der Atome von *Na* zu *Mn*, bzw. *Mg* in der Lösung verhalten sich wie 1 : 4; wäre die Zusammensetzung der Flüssigkeitströpfchen ungeändert, so müsste sich dasselbe Verhältnis für die Zusammensetzung des Salzstaubes ergeben. Tatsächlich ist im Falle des Manganzusatzes das Atomverhältnis kaum 1 : 3, im Falle des Magnesiumzusatzes 1 : 2·4.

Da das Leuchtgas einen mit Wasser gefüllten Gasmesser passierte, ist wohl kaum anzunehmen, dass es zur Ausscheidung fester Substanz in dem im Gasstrom suspendierten Tröpfchen kommen könnte. Wahrscheinlich dürften schon bei der Tröpfchenbildung Konzentrationsverschiebungen infolge von Oberflächenwirkungen eintreten.

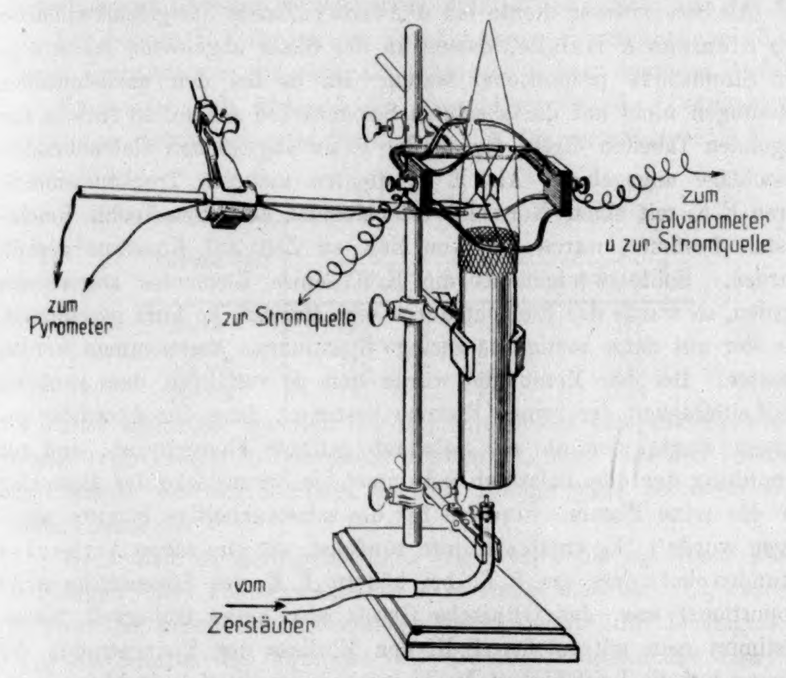
II. Elektrische Leitfähigkeit.

Gouy hat aus der Art der Durchlässigkeit gefärbter Flammen für ihr eigenes Licht geschlossen, dass die Intensität solcher Flammen, in denen die Salzstaubkonzentration eine relativ hohe ist, proportional sei der Quadratwurzel aus der Konzentration. Nimmt man an, dass die Salzstaubkonzentration in der Flamme der Konzentration der zerstäubten Lösung proportional wäre[1]), so müsste die Intensität sich auch proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration der Lösung ändern. Arrhenius[2]) hat einige Versuche hierüber angestellt und das Gesetz hierbei bestätigt gefunden. Ob die Konzentration in der Flamme der Konzentration der Lösung proportional ist, haben weder Gouy, noch Arrhenius direkt geprüft. Arrhenius hat ferner gefunden, dass die Leitfähigkeit der Flammen angenähert proportional sei der Quadratwurzel der Konzentration der verstäubten Lösungen, und hat aus dieser Tatsache, welche sich mit dem Verhalten wässeriger verdünnter Elektrolytlösungen deckt, gefolgert, dass die Leitfähigkeit der Flammen einem der elektrolytischen wässerigen Salzlösung ähnlichen Zustand, wenigstens bei den Alkalien entspricht. Da das Gouysche Quadratwurzelgesetz, bezogen auf die Intensitäten, nach unsern Versuchen an *NaCl*, nur

[1]) Ann. Chim. Phys. **42**, 23—24 (1891).

[2]) Vgl. Gouy, loc. cit. S. 91. Vgl. auch hierüber Arrhenius, Erwiderung an H. Ebert, Wied. Ann. **44**, 383f. (1891).

innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches gültig befunden wurde, anderseits, wie aus Tabelle 36 hervorgeht, die von Gouy und Arrhenius aus ihren Versuchen gefolgerte Annahme der Proportionalität von Konzentration der Lösung und Salzstaubkonzentration bei Anwendung des Zentrifugalzerstäubers auf direktem Weg bestätigt wurde, soweit reine *NaCl*-Lösungen in Frage kommen, so haben wir auch einige Leitfähigkeitsmessungen an verschieden konzentrierten Flammen ausgeführt. Bei diesen Versuchen verwandten wir eine der Arrheniusschen ähnliche Anordnung. Sie ist auf der Fig. 8 angegeben.



Vorrichtung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur.

Fig. 8.

Die Elektroden werden gebildet durch zwei dünne, 6 mm voneinander abstehende Platinbleche von 0·02 mm Dicke, die durch 0·2 mm dünne, an den vier Ecken der Bleche befestigte Platindrähte mit je vier gabelförmigen, sich an den Klemmen vereinigenden Zuleitungen aus starkem Kupferdraht verbunden sind. Die Grösse der Bleche betrug 18×19 mm. Die Klemmen sind durch eine isolierende Gabel an einem Stativ befestigt. Die dicken Zuleitungen stehen so weit auseinander, dass, wie in der Figur angedeutet ist, beim Einbringen des so

unverrückbar in seiner gegenseitigen Lage festgehaltenen Elektrodenpaares in die Flamme, diese, wie auch in der Figur angedeutet, nur die dünnen Verbindungsdrähte trifft, wodurch eine besondere Abkühlung der Flamme vermieden wird. In der Figur ist ausserdem noch ein Thermoelement eingezeichnet, das die Temperatur in der Nähe der Elektroden zu messen gestattet. Wir haben bei Einführung von Salzstaub in die Flamme nie eine dauernde Temperaturänderung am Pyrometer ablesen können, so dass eine wesentliche Temperaturänderung auch kaum anzunehmen ist[1]).

Als Strommesser diente ein d'Arsonvalsches Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske, dessen an der Skala abgelesene Ausschläge der Stromstärke proportional waren. Da es bei den nachstehenden Messungen nicht auf die absoluten Stromstärken ankam, so sind in den folgenden Tabellen direkt die an der Skala abgelesenen Galvanometerausschläge angegeben. Als E. K. dienten mehrere Trockenelemente, deren E. K. mit einem Normal-Westonelement der Phys.-Techn. Reichsanstalt bestimmt waren und von Zeit zu Zeit auf Konstanz geprüft wurden. Sollte weniger als die E. K. eines Elementes angewendet werden, so wurde das Element durch eine Messbrücke kurz geschlossen, von der aus dann bestimmte geringe Spannungen abgenommen werden konnten. Bei den Messungen wurde stets so verfahren, dass zunächst die Leitfähigkeit der reinen Flamme bestimmt, dann der Ausschlag gemessen wurde, den die mit Salzstaub gefärbte Flamme gab, und zur Ermittlung der dem Salzstaub zukommenden Stromstärke der Ausschlag für die reine Flamme von dem für die salzstaubhaltige Flamme abgezogen wurde[2]). Es ergab sich nun zunächst, wie dies schon Arrhenius gefunden hat, dass die E. K. bei höhern E. K. der Stromstärke nicht proportional war, das Ohmsche Gesetz also keine Gültigkeit besass. Bestimmt man mit solcher E. K. den Einfluss der Konzentration der Lösung auf die Leitfähigkeit der Flamme, so ergibt sich durchaus keine der Gouyschen ähnliche Gesetzmässigkeit, vielmehr nimmt die Leitfähigkeit in noch viel geringerm Masse als proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration zu. Versuche wurden angestellt mit $NaCl$, $LiCl$, $NaBr$, $NaNO_3$, $LiNO_3$ und $NaOH$, sowohl in verdünntem als konzentriertem Zustande.

[1]) Vgl. hierüber die sehr interessanten Ergebnisse von Kurlbaum und Schulze, Ber. d. d. phys. Ges. **4**, 239 (1906).

[2]) So ist auch Arrhenius verfahren.

Tabelle 40.

E. K. = 1 Element = 1·417 Volt.

	NaCl	*NaOH*	$NaNO_3$	$LiNO_3$	*NaBr*	*LiCl*
$^1/_{32}$-norm.	52	57·9	—	42	—	46
$^1/_8$-norm.	82	88·2	—	57	—	62
$^1/_2$-norm.	112	120·0	118	74	112	79
1-norm.	145	—	151	91	145	97

Die Konzentrationen in den Lösungen verhalten wie 1 : 4; man sollte erwarten, dass sich die Leitfähigkeiten beim Übergang von einer Konzentration zur nächsten verdoppelten; dies ist bei keinem Salz der Fall.

Bei höhern E. K. liegen die Verhältnisse noch ungünstiger. Unter diesen Verhältnissen gilt auch das Ohmsche Gesetz durchaus nicht.

Vergleicht man übrigens die Ausschläge für die Lösungen verschiedener Natriumsalze, so findet man z. B. für verschiedene E. K. folgende Werte:

Tabelle 41.

Gelöstes Salz	E. K.		
	1·417 Volt	4·402 Volt	7·441 Volt
NaBr	112	146	171
NaCl	113	146	171
$NaNO_3$	118	142	176
NaOH	121	154	178

Dies entspricht ziemlich der Reihenfolge der Intensitäten, wie sie früher (vgl. Tabelle 9) festgestellt worden ist, nicht aber den Versuchsergebnissen von Arrhenius, der das Bromid ganz besonders starkleitend fand.

Geht man zu geringerm E. K. über, etwa bis zu einem Fünftel derjenigen eines Trockenelementes ε, so findet man bei *KCl*, das nach Arrhenius besonders regelmässige Werte lieferte, für Lösungen von $^1/_{128}$- bis 2-norm. das Ohmsche Gesetz gültig, während das Gouysche Gesetz nur in einem bestimmten Konzentrationsintervall Gültigkeit zu haben scheint, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Tabelle 42.

Konzentration der Lösung	Ausschlag des Galvanometers bei ε Volt	2ε Volt
$^1/_{128}$-norm.	17	**33**
$^1/_{32}$-norm.	**35**	**69**
$^1/_8$-norm.	**63**	**120**
$^1/_2$-norm.	92	**184**
2-norm.	109	**216**

Die Werte, welche sich in angenäherter Übereinstimmung mit dem Gouy-Arrheniusschen Gesetz befinden, sind im Druck hervorgehoben.

Beim Lithium zeigte sich auch unter diesen Konzentrationsbedingungen keine annäherungsweise Gültigkeit der Gouyschen Beziehungen, obgleich auch hier das Ohmsche Gesetz gilt.

Diese Abweichungen können schwerlich auf einen Einfluss des spezifischen Gewichtes, bzw. darauf zurückgeführt werden, dass die in die Flamme gelangenden Mengen bei konzentriertern Lösungen relativ geringer sind, denn wie oben (vgl. Tabelle 36) gezeigt wurde, sind bei dem in Betracht kommenden Konzentrationsbereich die zerstäubten Mengen den Gehalten der Lösung proportional. Vielmehr muss wohl gefolgert werden, dass die von Gouy und Arrhenius festgestellte Beziehung zwischen Konzentration des Salzstaubes und der Intensität bzw. Leitfähigkeit der Flamme nur unter Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen und geeigneter Auswahl der untersuchten Salze Gültigkeit hat. Man wird aber auch aus diesen Versuchen den Eindruck gewinnen, dass Leitfähigkeit der Flamme und Leuchtvermögen in gewissem kausalem Zusammenhang stehen, welches auch immer die eigentliche Ursache für die erstere Eigenschaft sein möge.

Zusammenfassung.

Nach einer Darlegung der Resultate früherer Arbeiten sind Vorversuche mitgeteilt, welche dazu geführt haben, von der Anwendung der frühern Zerstäuber für photometrische Versuche abzugehen. Sodann ist ein neuer Zentrifugalzerstäuber beschrieben worden, welcher den Vorzug bietet, konstante und sicher reproduzierbare Werte zu liefern.

Die Versuchsanordnungen sind so getroffen worden, dass alle Einflüsse unabhängig voneinander gemacht und im einzelnen genau kontrolliert werden können. Die Rotationsgeschwindigkeit des Zerstäubers, die Zufuhr der Salzlösung, die Gaszufuhr, sind unabhängig voneinander und leicht reproduzierbar, bzw. variierbar. Die angesogene Luftmenge wird durch die Gaszufuhr bestimmt.

Als Flamme kam eine solche zur Verwendung, welche die grösste Gleichmässigkeit aufweist.

In der elektrischen Entladung, wie sie in Siemensschen Ozonröhren stattfindet, ist ein Mittel gefunden, den Salzstaub der Flamme zu sammeln und der quantitativen Bestimmung zugängig zu machen.

Die Messungen mit dem König-Martens-Grünbaumschen Photometer haben zunächst den Einfluss des Anions auf die Intensität der gefärbten Salzflamme festgestellt.

Dass die mit den verschiedenen Metallsalzen gefundene Reihenfolge der Intensitäten nicht zufällig ist, geht daraus hervor, dass dieselbe auch

bei höhern Konzentrationen bestehen bleibt, und besonders daraus, dass der Wechsel des Anions, z. B. bei Lithium- und Strontiumsalzen, die Nuance der Flammenfärbung ändert. Dies ist aber darauf zurückzuführen, dass die verschiedenen Linien eines Spektrums durch die verschiedenen Anionen in gewissen Fällen nachweislich ungleich beeinflusst werden können. Bei den Alkalien zeichnen sich vielfach die Salze sauerstoffreicher Säuren durch grössere Intensität aus, während in die Flamme eingeführtes Wasserstoffsuperoxyd keine bemerkenswerte Steigerung der Intensität hervorruft.

Von den alkalischen Erdmetallen übertreffen beim Calcium die Halogenverbindungen die Salze mit stark sauerstoffhaltigen Säuren an Intensität; dass aber auch das Umgekehrte vorkommen kann, zeigt sich beim Baryum.

Fremdsalze, und zwar färbende wie nichtfärbende, vermindern im allgemeinen die Intensität der Flammenfärbung. Ausführlicher sind diese Einflüsse an der Natriumflamme, sodann aber auch an der Calciumflamme studiert worden und haben im allgemeinen ergeben, dass sowohl Kation wie Anion für die Mitwirkung in Betracht kommen. Die Erniedrigung wächst mit der Menge des zugesetzten Salzes, anscheinend aber auch mit der Grösse des Äquivalent-, bzw. Atomgewichtes des Kations. Der Sauerstoffgehalt des Anions wirkt bei Natrium dem erniedrigenden Einfluss eines fremden Kations etwas entgegen, während bei Calcium das Umgekehrte der Fall ist.

Indessen kommt auch das spezifische Gewicht der Lösung in Betracht, dessen Einfluss durch genaue Messungen der Intensitäten und der verstäubten Salzmengen studiert wurde. Dabei ergab sich, dass innerhalb eines beträchtlichen Konzentrationsintervalles, bei Lösungen eines Salzes, Konzentration und verstäubte Lösung proportional blieben. Bei Salzgemischen, besonders in konzentrierten Lösungen, zeigte sich eine relative Verminderung der verstäubten Menge. Auch wurde das Verhältnis der Salzmengen in der Flamme gegenüber demjenigen der Lösung nicht unbeträchtlich verschoben.

Bei Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit und ihrer Beziehungen zur Intensität der Flammenfärbung bestätigte sich die von Gouy und Arrhenius festgestellte Beziehung zwischen Konzentration des Salzstaubes und der Intensität, bzw. Leitfähigkeit der Flamme nur unter Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen und bei geeigneter Auswahl der untersuchten Salze. Dass ein innerer Zusammenhang zwischen Leucht- und Leitvermögen besteht, erscheint nicht zweifelhaft.

Die Überführungszahl der Salzsäure.

Von

E. H. Riesenfeld und B. Reinhold.

Mitteilung aus dem chem. Laboratorium (Phil. Abt.) der Universität Freiburg i. B.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 8. 09.)

Das Kohlrauschsche Gesetz der „unabhängigen Beweglichkeit“ der Ionen in wässeriger Lösung ist, wie der Vergleich der Äquivalentleitvermögen von je 4 Elektrolyten mit je 2 gemeinsamen Anionen und Kationen zeigt[1]), in ideal verdünnten Lösungen streng gültig. Die Abweichungen liegen innerhalb der möglichen Versuchsfehler. Aber der Vergleich der Leitfähigkeitswerte für höhere Konzentrationen (von 0·1 bis 0·001-norm.) zeigt, dass dieses Gesetz für binäre Salze und für starke binäre Säuren und Basen, bei denen der Dissociationsgrad innerhalb dieser Konzentrationen annähernd der gleiche ist, in diesem ganzen Konzentrationsintervall, wenn auch nicht streng, so doch wenigstens angenähert gültig ist. Man sollte daher vermuten, dass in diesem Konzentrationsintervall auch die Überführungszahl (Ü.-Z.) wenigstens annähernd eine Konstante ist. Aber, wie schon aus den ältern Überführungsmessungen von Hittorf, Kuschel und andern hervorgeht, ist dies nicht der Fall. Daher findet auch Kohlrausch in der oben erwähnten Abhandlung bei der Prüfung seines Gesetzes der unabhängigen Ionenbeweglichkeit, dass die Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie bei Benutzung der Ü.-Z. erheblich schlechter ist als bei der Benutzung der Äquivalentleitvermögen. Es rührt dies daher, dass über den Verlauf der Änderung der Ü.-Z. mit der Konzentration bisher wenig bekannt und daher die Extrapolation der Ü.-Z. von den beobachteten Konzentrationen zu unendlich verdünnten Lösungen mit grossen Unsicherheiten behaftet ist. Nur eins konnten wir schon in einer frühern Arbeit[2]) aus dem Verlauf der Änderung der Ü.-Z. mit der Konzentration, wie er sich aus den vorliegenden Beobachtungen

[1]) Kohlrausch, Z. f. Elektroch. **13,** 333 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66,** 672 (1909).

ergibt, ableiten. Nämlich, dass sich durch Komplexsalzbildung nicht die Änderung der Ü.-Z. mit der Konzentration erklären lässt, wie man das bisher angenommen hatte. Aus der Gesetzmässigkeit, dass die Ü.-Z. bei allen Elektrolyten mit schneller wanderndem Anion mit der Konzentration ansteigt und bei allen Elektrolyten mit schneller wanderndem Kation sinkt, kann man folgern, dass diese Änderung auf einer Hydratation der Ionen beruht.

Durch diese Annahme wird also einmal der Gang der Änderung der Ü.-Z. mit der Konzentration erklärt, und zweitens die in letzter Zeit vielfach erörterte Frage entschieden, warum bei einigen Elektrolyten eine auffallende Differenz zwischen der in stark verdünnten Lösungen experimentell bestimmten und der aus Leitfähigkeitsmessungen (unter Zugrundelegung einer einzigen wohldefinierten Ü.-Z., z. B. der von *KCl*) für unendliche Verdünnung berechneten Ü.-Z. besteht. Es rührt das daher, dass bei Elektrolyten mit grosser „Ü.-Z. des Wassers"[1]) noch in verdünnten Lösungen eine merkliche Änderung der Ü.-Z. mit der Konzentration stattfindet. Da sich nun aus dieser Änderung die Grösse der Hydratation der einzelnen Ionen direkt berechnen lässt, so gewinnt die Kenntnis der Ü.-Z. für verschiedene Konzentrationen des gleichen Elektrolyten eine neue Bedeutung.

Aus diesem Grunde wurden die folgenden Überführungsmessungen unternommen, und zwar wurde als Elektrolyt Salzsäure gewählt, einmal wegen ihrer scharfen analytischen Bestimmbarkeit und zweitens wegen der gerade hier besonders ausgeprägten Eigenschaft der Ü.-Z. auch in hochverdünnten Lösungen noch merklich von den für unendliche Verdünnung berechneten Werten abzuweichen. Zwar haben in neuerer Zeit Jahn und seine Mitarbeiter Joachim und Wolf[2]), Noyes und Sammet[3]), Drucker und Kršnjavi[4]) und endlich Noyes und Kato[5]) die Ü.-Z. der Salzsäure bestimmt, doch arbeiteten alle diese Forscher in hochverdünnten Lösungen, so dass zwischen den Konzentrationen, in denen diese Überführungsmessungen ausgeführt wurden, und den Konzentrationen, in denen Hittorf früher Überführungsmessung angestellt hatte, eine grosse Lücke besteht. Diese Lücke zu ergänzen, hat auch um deswillen eine besondere Bedeutung, weil der Vergleich

[1]) Riesenfeld und Reinhold, loc. cit. 676.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 641 (1907).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 49 (1903).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 731 (1908).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 420 (1908).

der von Hittorf bestimmten Ü.-Z. für hohe Konzentrationen und der neuern Bestimmungen in verdünnten Lösungen zeigt, dass die Ü.-Z. in denjenigen Konzentrationen, für die bisher keine Bestimmungen vorliegen, ein Minimum zeigt. Die Bestimmung der Lage dieses Minimums hat sich als ein weiteres Resultat der folgenden Untersuchung ergeben.

Fehlerquellen bei Überführungsversuchen.

Es ist bekannt, dass die genaue Bestimmung der Ü.-Z. zu den schwierigsten Experimentaluntersuchungen gehört, da eine geringe Differenz in den Analysenresultaten schon sehr starke Schwankungen der Ü.-Z. hervorruft. Die Bestimmungen wurden, wie die meisten der bisher vorliegenden nach der Hittorfschen Methode ausgeführt. Die Berechnung der Fehlerquellen zeigt aber, dass die Dimensionierung des Überführungsapparates bei den bisherigen Bestimmungen oft unzweckmässig war. Es soll daher zunächst die Diskussion der Fehlerquellen an dem Beispiele der Salzsäure für die im folgenden verwandten Konzentrationen folgen.

Ein einziger Überführungsversuch vermag in sich selbst eine doppelte Kontrolle über die Richtigkeit seines Resultates zu geben; erstens lassen sich aus den Konzentrationsänderungen der Anoden- und Kathodenlösung zwei voneinander unabhängige Werte für die Ü.-Z. gewinnen, zweitens bietet das Bestehen mindestens zweier indifferenter, durch die Elektrolyse nicht veränderter, mittlerer Zonen eine völlige Gewähr dafür, dass keinerlei Vermischung, sei es durch Diffusion, sei es durch Konvektion irgend welcher Art, zwischen den Endlösungen stattgefunden hat.

Nach Bein[1]) beträgt der Temperaturkoeffizient der Ü.-Z. für *HCl* 0·0009[2]); demnach ist die grösste Temperaturschwankung, die man im Innern des Elektrolysiergefässes zulassen darf, ein Grad. Die Frage nach dem geeignetsten Thermostaten wurde von Drucker und Kršnjavi[3]) dahin entschieden, dass alle Flüssigkeitsthermostaten mit Rührung durchaus zu verwerfen sind, und der Apparat am besten frei in Luft von konstanter Temperatur aufgestellt wird. Die Stromwärme darf alsdann einen gewissen Betrag nicht überschreiten, infolgedessen ist der Stromstärke eine obere Grenze gesetzt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 49 (1898).

[2]) Aus den Kohlrauschschen Temp.-Koeffizienten der Beweglichkeit berechnet sich für 18° 0·001.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 731 (1908).

Da man danach trachten muss, einen möglichst grossen Effekt zu erzielen, d. h. eine prozentual möglichst grosse Konzentrationsänderung in den zu analysierenden Flüssigkeitsmengen zu erzeugen, so wird man mit maximaler Stromstärke arbeiten. Eine Verlängerung der Zeitdauer wirkt ungünstig, da sie störende Diffusionsvorgänge im Gefolge hat. Der Querschnitt des Gefässes macht für die Grösse des zu erzielenden Effektes nichts aus, da bei einer Verdopplung des Querschnittes zur Erzeugung des gleichen Effektes auch die Strommenge verdoppelt werden muss. Bezeichnet Q_v die Stromwärme pro Volumeinheit, i die Stromstärke, w den Widerstand und v das Volumen des Gefässes, so ist also:

$$Q_v = \frac{i^2 \cdot w}{v}.$$

Bei Verdopplung des Querschnittes wird, wie erwähnt, $i' = 2i$; $w' = \frac{w}{2}$; $v' = 2v$, also bleibt Q_v unverändert. Da die Wärmeausstrahlung aber umso stärker ist, je grösser die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen ist, so wird man stets den kleinstmöglichen Gefässquerschnitt wählen, bei dem die Analysenresultate noch den notwendigen Genauigkeitsgrad behalten.

Über den Zusammenhang zwischen den Dimensionen des Apparates, der Stromstärke und der Zeitdauer bei Lösungen von verschiedener Konzentration gibt die folgende, einfache Betrachtung Aufschluss.

Nachdem die Temperatur im Überführungsgefässe die maximal zulässige Steigerung erfahren hat, besteht ein stationärer Zustand, demzufolge die in der Zeiteinheit an die Umgebung abgegebene Wärmemenge gleich der durch den Strom entwickelten ist. Nehmen wir das Gefäss als zylindrisch mit dem Grundradius r und der Länge l an, so ist die Wärmeausstrahlung proportional dem Zylindermantel $2r\pi l$. Bezeichnet Q die in der Sekunde erzeugte Stromwärme im Apparate, so ist:

$$Q \sim 2r\pi l. \qquad (1)$$

Da weiter: $$Q = i^2 . w,$$

und w proportional der Länge, umgekehrt proportional dem Querschnitt und (annähernd) der Normalität N, also:

$$w \sim \frac{l}{r^2 \pi . N},$$

so folgt aus (1):

$$\frac{i^2}{r^3 . N} = \text{konst.} \qquad (2)$$

Ausser dieser Beziehung, welche durch die Stromwärme gegeben ist, bestehen nun noch einige weitere. Die Grösse des Effektes schreibt vor, dass die Strommenge, die während der Zeitdauer t des Versuches die Lösung durchfliesst, proportional dem Volumen v und der Normalität N ist, also:

$$i.t \sim N.v. \tag{3}$$

Die Analysen erfordern, damit eine ausreichende Menge der gelösten Substanz zur Wägung gelangt:

$$v \sim \frac{1}{N}, \tag{4}$$

woraus sich in Verbindung mit (3) ergibt:

$$i.t = \text{konst.} \tag{5}$$

Als vierte Bedingung lässt sich endlich diejenige aufstellen, dass der Durchmesser des Gefässes (wir beschränken uns hierbei auf einen Teil des Gesamtapparates, also etwa auf das Anodengefäss siehe Fig. 1) zur Länge in einem konstanten Verhältnis stehen muss. Macht man nämlich die Länge im Verhältnis zum Durchmesser zu gross, so wird die Konvektion, welche durch den Umstand entsteht, dass ja grössere Flüssigkeitsmengen mit der Elektrode in Berührung kommen sollen, Störung verursachen, ist andererseits die Länge zu gering, so wird die Diffusion nach den indifferenten Zonen hin den Versuch beeinträchtigen. Aus (4) ergibt sich dann, wenn:

$$\frac{r}{l} = \text{konst.}$$

$$N.r^3 = \text{konst.}, \tag{6}$$

d. h. die Radien verhalten sich umgekehrt wie die dritten Wurzeln aus den Normalitäten. Schliesslich ergibt dann auch die Verbindung von (6) mit (2):

$$i = \text{konst.}$$

und nach (5): $t = \text{konst.}$

Das Resultat der voraufgegangenen Betrachtung lässt sich folgendermassen formulieren:

Stellt man Überführungsversuche mit verschieden konzentrierten Lösungen eines und desselben (im übrigen beliebigen) Elektrolyten an, so müssen sich die Durchmesser der zu verwendenden Gefässe umgekehrt verhalten, wie die dritten Wurzeln aus den Normalitäten; die Stromstärke sowohl wie die Zeitdauer hat für alle Konzentrationen den gleichen Wert und wird also durch einen einzigen unter den günstigsten Bedingungen verlaufenden Versuch für den betreffenden Elektrolyten festgelegt.

Selbstverständlich kann man, wenn die Konzentrationen nahe beieinander liegen, mit dem gleichen Apparate auch verschieden konzentrierte Lösungen untersuchen, wenn man entsprechend die Stromstärke und die Zeitdauer abändert. Für einige der von uns elektrolysierten Salzsäurelösungen lagen die Verhältnisse folgendermassen:

Tabelle 1.

Durchmesser des Gefässes	Normalität	Effekt	Zeit	Stromstärke
2·2 cm	$^1/_{10}$-norm.	6%	3 Std.	0·048 Amp.
1·25 „	$^1/_2$-norm.	6%	5 „	0·03 „
„ „	1-norm.	6%	$7^1/_2$ „	0·05 „

Ohne an Genauigkeit der Resultate einzubüssen, lässt sich bei dem gleichen, in der letzten Zeile angeführten Apparate von 1·25 cm Durchmesser die Zeit und mithin auch die Normalität nicht weiter steigern, da man eine 2-fach normale Salzsäure bereits 11 Stunden elektrolysieren müsste, um 5% Effekt zu erzielen. Anderseits ist es nicht wohl angängig, den Durchmesser beliebig zu verkleinern, ohne neue Fehlerquellen, die durch die Kapillarität bedingt sind, einzuführen. Sieht man einen Durchmesser von 0·7 cm und eine Zeitdauer der Elektrolyse von 8 Stunden als die Grenzen an, so ist die höchste Konzentration einer noch mit der gleichen Genauigkeit der Untersuchung zugänglichen Salzsäure von 8facher Normalität.

Ebenso lassen sich auch umgekehrt für die stärkste zulässige Verdünnung Grenzen auffinden. Wir haben gesehen, dass die Durchmesser der Gefässe im umgekehrten Verhältnis der dritten Wurzeln aus den Normalitäten stehen müssen. Demzufolge wächst der Durchmesser um das 2·15fache, wenn die Normalität auf den zehnten Teil herabsinkt. Aus unserer oben gegebenen Tabelle ist zu entnehmen, dass zu einer $^1/_2$-norm. Salzsäure ein Gefässdurchmesser von 1·25 cm gehört, es berechnet sich daher für $^1/_{100}$-norm. HCl ein Durchmesser von 4·6 cm und für $^1/_{1000}$-norm. HCl ein solcher von 10 cm. Das Hindernis, welches dem unbegrenzten Wachsen des Durchmessers entgegentritt, ist die Schwierigkeit, Vorkehrungen anzubringen, welche eine völlig verlust- und erschütterungsfreie Trennung der einzelnen Teile des Apparates ermöglichen. Wir kommen auf diesen Punkt bei der Beschreibung unseres Apparates noch eingehender zurück, hier sei nur erwähnt, dass es kaum gelingen dürfte, eine sichere Trennung und Absperrung der einzelnen Schichten vorzunehmen, wenn der Durchmesser mehr als 5 cm beträgt, denn wenngleich sich im Prinzip auch immer Hähne oder dergl. denken lassen, so erreicht doch die praktische Verwirklichung derselben bald ihre Grenzen.

Es dürfte demnach eine Salzsäure von $^1/_{100}$ Normalität die untere Grenze sein, bei der sich die Ü.-Z. nach der Hittorfschen Methode noch mit einer Genauigkeit von 1 % bestimmen lässt.

Der Überführungsapparat.

Nach zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Apparaten wurde zu den definitiven Versuchen ein Überführungsapparat benutzt, der von den bisher beschriebenen Apparaten am meisten an den von Bein[1]) gebrauchten erinnert, aber auch von diesem wesentlich abweicht. Und zwar dienten zur Überführung der verschieden konzentrierten Lösungen zwei Apparate von gleicher Form, die sich nur in der Grösse der Querschnitte unterschieden. Für 0·1-norm. Salzsäure betrug der Durchmesser 1·25 cm, für 0·5- und 1-norm. Salzsäure 2·2 cm.

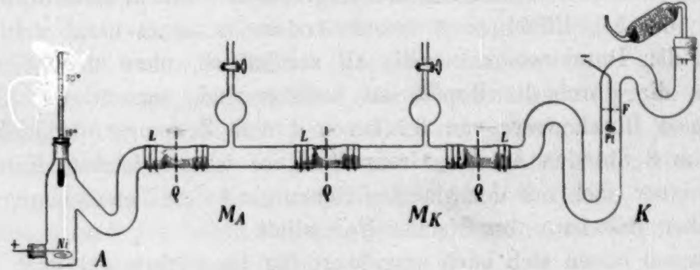


Fig. 1.

Die äussere Gestaltung eines solchen Apparates ist aus Fig. 1 leicht zu ersehen. Der Querschnitt war an allen Stellen der gleiche, nur derjenige Teil, in welchem die Anode steckte, war um ein geringes weiter, einmal um in dieser am tiefsten gelegenen Flüssigkeitsschicht eine etwas niedere Temperatur zu halten, ausserdem aber auch, um an derjenigen Stelle, wo von oben her das Thermometer hereinragte, die Raumeinnahme desselben auszugleichen, und schliesslich um das die Anode umgebende Flüssigkeitsquantum möglichst gross zu machen, wodurch sich die Konzentrationsänderungen auf die nächste Umgebung der Anode beschränken müssen.

Der eigentliche Apparat bestand aus 4 Teilen, die untereinander durch weite Kautschukschläuche verbunden wurden. Diese hatten den gleichen innern Durchmesser wie die Glasteile und wurden mittels mehrfacher Drahtligaturen sorgfältig an letztern befestigt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 1 (1898).

Während die beiden Mittelstücke M_A und M_K, denen die indifferenten Schichten durch die angeschmolzenen, mit Hahn versehenen Abflussrohre entnommen werden konnten, geradlinig und horizontal angeordnet waren, besassen die Elektrodengefässe *A* und *K* mehrfache Windungen. Diese Anordnung, die wir für sehr wesentlich halten, wurde getroffen, um eine Ausbreitung der in ihrem spezifischen Gewicht und ihrer Temperatur veränderten Flüssigkeitsmengen an den Elektroden nach den mittlern Schichten hin auszuschliessen. Wie wir durch mehrfache Fehlversuche belehrt wurden, lässt sich eine völlige Indifferenz der mittlern Schichten ohne diese Windungen der Strombahn nicht erreichen [1].

Die Kathode *K*, welche sich an der höchstgelegenen Stelle befand, war eine Platinspirale, die Einschmelzstelle des Drahtes lag ausserhalb der Flüssigkeit, das spiralförmig gewundene Ende befand sich 1 cm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche *F*. Der entwickelte Wasserstoff passierte ein mit Chlorcalcium und etwas Ätzkali gefülltes Trockenrohr *R*, das bei jedem Versuch vor- und nachher gewogen wurde, wobei darauf geachtet wurde, den in ihm befindlichen Wasserstoff zuvor durch einen trockenen Luftstrom zu vertreiben, da andernfalls der Auftrieb die Hälfte der gesamten Gewichtszunahme ausmachte. Damit keine grössern Lösungströpfchen in das Trockenrohr gelangten, war der von der Lösung nicht mehr angefüllte Teil des Kathodenschenkels noch zweimal U-förmig gebogen.

Als Anodenmetall wählten wir Nickeldraht von 2 mm Dicke, nachdem wir mit den üblichen Zinkamalgamelektroden keine günstigen Resultate erzielt hatten. Das Zinkamalgam enthielt stets, was äusserlich nicht erkennbar war, nach der Elektrolyse Chlor, es wurde infolgedessen in der Anodenportion die Konzentrationserhöhung zu gering gefunden, ja, in einem Falle, wo die Elektrolyse nur kurzdauernd gewesen war, wurde sogar eine Konzentrationsabnahme beobachtet. Dieselbe Erscheinung war auch einmal von Bein [2]) konstatiert worden.

Mittels eines durchbohrten Kautschukstopfens wurde der Nickeldraht in den seitlich an das Anodengefäss angesetzten Tubus eingeführt. Die Gewichtsabnahme des Drahtes wurde mehrmals bestimmt und mit der

---

[1]) Vgl. auch den Apparat von Drucker und Kršnjavi (loc. cit.), dessen eine Hälfte aus einem geraden, senkrechten Rohre bestand, das an seinem untern Ende die Anode aufnahm und ausserdem fünf mittlere Schichten enthielt. Wie aus den Tabellen zu entnehmen ist, erstreckt sich die Konzentrationsänderung bis zur obersten, mittlern Schicht.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 1 (1898).

im Silbervoltameter gleichzeitig abgeschiedenen Silbermenge verglichen. Dabei ergab sich der Gewichtsverlust der Nickelanode stets um ein geringes grösser als die aus dem Silber berechnete Menge erwarten liess, was auf geringen Kohlegehalt zurückzuführen ist. Das Auftreten von freiem Chlor während der Elektrolyse, was auch durch Dreiwertigkeit des in Lösung gehenden Nickels hervorgerufen sein könnte, ist schon deshalb ausgeschlossen, da es — unserm Befunde entgegen — eine zu geringe Gewichtsabnahme verursachen würde. Tatsächlich konnte auch in keinem Falle in der Anodenlösung freies Chlor nachgewiesen werden.

Obwohl also eine Fehlerquelle an den Elektroden nicht nachgewiesen werden konnte, so differierten doch die erhaltenen Werte — wenn auch in sehr geringem Masse — regelmässig in der Weise, dass der Anodenwert der Ü.-Z. stets grösser als der Kathodenwert war. In der gleichen Richtung, jedoch in viel stärkerem Masse, differierten die Werte von Drucker und Kršnjavi. Da die Messungen von Noyes und seiner Mitarbeiter, die zu ihren Überführungsversuchen Silber-, bzw. Chlorsilberelektroden benutzten, von dieser Fehlerquelle frei sind, so erscheint es wahrscheinlich, dass der Fehler doch an den Elektroden zu suchen ist, und dass die Silber-Chlorsilberelektroden in dieser Hinsicht den Vorzug verdienen.

Die Anwendung von Nickelanoden bot aber durch die Färbung der Anodenlösung den weitern Vorteil, die Ausbreitung der Nickelionen jederzeit erkennen zu können. Die Trennungsfläche zwischen der spezifisch schwerern dunkelgrünen $NiCl_2$-Lösung und der darüber lagernden HCl-Lösung war scharf ausgebildet und lag am Schluss des Versuches nie höher als 2 cm über der Anode; durch intensive Beleuchtung bei einem stark reflektierenden weissen Hintergrunde konnte man indes erkennen, dass eine schwache wolkig verteilte Grünfärbung auch oberhalb der Trennungsfläche bis hinauf zum Thermometer bestand. Ausser im grellen Licht war diese Färbung nicht wahrzunehmen, sie ist vielleicht um deswillen von Interesse, weil sie beweist, dass trotz einer scharf ausgebildeten Trennungsfläche eine — vielleicht durch Konvektion bewirkte — Ausbreitung der spezifisch schwerern Flüssigkeit in die oberhalb befindliche Lösung stattgefunden haben kann[1]).

---

[1]) Diese Erscheinung könnte auch dann Störungen verursachen, wenn man nach den Untersuchungen über die Ausbildung und Stabilität von Trennungsflächen zwischen Lösungen von Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion die Existenz einer stabilen Trennungsfläche annehmen muss. Siehe Kohlrausch, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin **1896**, 1233 und H. Weber, ebenda **1897**, 936.

Der Gang eines Versuches.

Nachdem das Anoden- und Kathodengefäss mit den zugehörigen Kautschukschläuchen, Quetschhähnen usw. leer gewogen worden war, wurde der Apparat zusammengesetzt und die Salzsäure eingefüllt, was durch häufiges Hin- und Herwenden leicht zu erreichen war. Alsdann wurde er möglichst erschütterungsfrei in einem Raum von guter Temperaturkonstanz aufgestellt. Wir benutzten hierzu das im Keller des Laboratoriums gelegene Dunkelzimmer, dessen Temperatur trotz grosser Schwankungen im Freien innerhalb 24 Stunden auf $1^1/_2{}^0$ konstant blieb. In den Stromkreis mit einer Polspannung von 220 Volt wurde ein Silbervoltameter, ein Ampèremeter und ein Glühlampenwiderstand eingeschaltet. Die Stromstärke wurde während der Dauer der Elektrolyse nicht reguliert; sie zeigte in der ersten halben Stunde ein schwaches Ansteigen und in der Folge ein sehr langsames Abnehmen, hervorgerufen durch die eintretende Verdünnung an der Kathode. Nach einer gewissen Zeit trat plötzlich ein rasches Sinken der Stromstärke ein; gleichzeitig begann die Temperatur, wie das Anodenthermometer anzeigte, merklich zu steigen. Zu diesem Zeitpunkte wurde die Elektrolyse unterbrochen und die Abgrenzung der einzelnen Schichten vorgenommen. Es kam hierbei darauf an, die Flüssigkeit möglichst wenig zu erschüttern, was durch rasches Zuschrauben der Quetschhähne ermöglicht wurde. Dabei wurde zuerst der am Kathodengefäss befindliche Quetschhahn zugeschraubt, wobei die ganze Kathodenlösung etwa 1 cm parallel mit sich selbst verschoben wurde; es folgte derjenige am Anodengefäss, nachdem zuvor in dem angrenzenden mittlern Gefässteil der Glashahn geöffnet worden war, und als dritter derjenige zwischen den beiden mittlern Gefässen.

Der Apparat wurde dann auseinandergenommen, die mittlern Schichten in tarierten Wägegläschen aufgefangen und Anoden- und Kathodengefäss nach sorgfältiger Trocknung der freien Enden der Kautschukschläuche wieder gewogen. Die Lösungen wurden nunmehr in $AgNO_3$-Lösungen gegossen, wobei die Anodenlösung samt ihren Spülwassern zuvor filtriert wurde. Besonders beim Schütteln löste sich nämlich von der Anode ein flockiger Niederschlag ab, der sich als Nickeloxyd herausstellte. Bei einigen anfänglichen Versuchen wurde dieser Niederschlag für zu unbedeutend gehalten und als Chlorsilber mitgewogen; wie sehr dadurch die Resultate entstellt werden, ist aus den Tabellen zu ersehen. Bis zur erfolgten Ausfällung des Chlors wurde jeder Versuch im Laufe eines Tages ausgeführt, um beim Ver-

bleiben der Lösungen im Apparat über Nacht ein Verdunsten zu vermeiden.

Herstellung der Salzsäure und Analysen.

Reine, konzentrierte Handelssäure wurde in einem nur aus Glas bestehenden Apparat zweimal der fraktionierten Destillation unterworfen[1]) und das Destillat nach voraufgegangener Verdünnung in einem Glasgefässe aufbewahrt, das seinerseits in ein grösseres Glasgefäss (Exsikkator) zum Schutze gegen die Laboratoriumsluft gesetzt wurde. Die so bereitete Säure wurde nur zu zwei bis drei Versuchen verwendet und dann von neuem frisch hergestellt.

Die analytische Bestimmung des Chlors geschah als Chlorsilber im Goochtiegel. Die Genauigkeit dieser Methode ist vollkommen ausreichend, wenn die Gesamtmenge des jeweils zur Wägung kommenden Chlorsilbers etwa 2 g beträgt. Die Analysenfehler bleiben dann unter 0·1 ‰, wie aus den gelegentlich doppelt untersuchten Lösungen von der ursprünglichen Konzentration, sowie auch aus den indifferenten Schichten hervorgeht. (Siehe Tabellen.)

Da durch den geringen Überführungseffekt die Fehler der Analysen sich für das Schlussresultat ungünstigstenfalls verzwanzigfachen, so bleibt noch eine Genauigkeit von 2 ‰, die in Anbetracht der übrigen Fehlerquellen als völlig genügend anzusehen ist. Den Dimensionen unseres Apparates vom Durchmesser 1·25 cm entsprechend konnte bei gleicher Genauigkeit die Konzentration der Säure nicht viel unter $^1/_2$ normal herabgedrückt werden, da andernfalls die Chlorsilbermenge der einzelnen Portionen eine zu geringe geworden wäre.

Versuchsresultate.

In den nachstehenden Tabellen sind die einzelnen Daten der endgültigen Versuche, sowie auch einiger Versuche, die unter etwas andern Bedingungen angestellt wurden, verzeichnet.

Bei Versuch Nr. 1 befand sich der Apparat, von einem Luftmantel umgeben, in einem Wasserthermostaten, und war, um den Erschütterungen des Rührwerkes entzogen zu sein, in diesem an einem Drahte freischwebend aufgehängt.

Das Trennen der einzelnen Schichten, ohne den Apparat zu erschüttern, war bei dieser Art der Aufhängung sehr schwierig.

---

[1]) Nach den Angaben von Noyes und Sammet (loc. cit.) sowie Drucker und Kršnjavi (loc. cit.) ist die so gewonnene Säure von völlig ausreichender Reinheit.

Der Gehalt an Salzsäure wurde vor und nach der Elektrolyse durch Titration mittels Baryumhydroxyd in Gewichtsbüretten festgestellt. Die Anodenlösung liess sich wegen ihres Gehaltes an Nickelchlorid auf gleichem Wege nicht bestimmen. Das Chlor wurde daher hier als Chlorsilber gefällt, jedoch ohne vorherige Filtration der Lösung, wodurch sich aus der Anodenschicht die Ü.-Z. zu 0·17 ergab. In die zusammenfassende Tabelle ist dieser Wert nicht mit aufgenommen.

Die Versuche Nr. 2, 3, 4 wurden in einem Apparat ausgeführt, bei welchem die Kautschukschlauchverbindungen durch Glasplatten ersetzt waren [1]). Zwei senkrecht gestellte, dicke und je mit einer Durchbohrung versehene Glasplatten waren mittels eines geeigneten Fettes aufeinander gepresst. In die Bohrungen mündeten seitlich die Rohrenden der Elektroden- und Mittelgefässe, und zwar waren dieselben, mit einem Kautschukring versehen, fest schliessend in die Löcher eingesetzt, wobei ausserdem mit Wachs für luftdichten Verschluss gesorgt war. Während des Stromdurchganges waren die Löcher aufeinander gepasst; war die Überführung beendet, so wurden die Platten gegeneinander verschoben und damit eine Trennung der Schichten ohne Vermischung erreicht. Da die Handhabung sich jedoch als misslich erwies, so wurde diese Art der Trennung schlieslich aufgegeben und durch die Quetschhähne ersetzt.

Die definitiven Versuche Nr. 5 bis 9 wurden in dem in Fig. 1 dargestellten und auf S. 446 eingehend beschriebenen Apparat ausgeführt.

Die Berechnung geschah unter Zugrundelegung der Gewichtsverhältnisse. Konzentrationen wurden auf Gramme Lösungswasser bezogen. Zu dem Zwecke musste bei der Anodenlösung nach der Elektrolyse diejenige HCl-Menge, die dem gewogenen $AgCl$ entsprach, von dem Gewicht der Lösung abgezogen und die vom Strom entwickelte Wasserstoffmenge (dem gelösten Nickel entsprechend) wieder zugezählt werden. Bei der Kathodenlösung musste zum Lösungswasser auch die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres addiert werden. Dieselbe wurde völlig als H_2O gerechnet, was sehr angenähert den Tatsachen entsprechen wird, da bei Zimmertemperatur das Dampfgemisch über der verdünnten Salzsäure an HCl ärmer ist als die Lösung. Aus dem gleichen Grunde kann das mit dem Wasserstoff entwichene HCl-Gas für eine Korrektion der $AgCl$-Menge ausser acht gelassen werden.

Eine Berücksichtigung der Veränderung in den Mittelschichten zur Berechnung der Ü.-Z. fand ausser bei den Vorversuchen 1 und 2 nicht

[1]) Coehn, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2673 (1902).

statt. Diejenigen Versuche, bei denen die Veränderung eine in Betracht kommende Grösse hatte, wurden verworfen.

Versuch 1.

0·517-norm. *HCl*.

Mittlere Tem. 19·5°. Temp.-Schwankung 0·4°. Zeitdauer 8 Std. Mittlere Stromstärke 0·031 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·007 g.

Schicht	Gesamtgew. g	*HCl* g	*HCl* v. d. Elektr. g	Differenz g	Ü. Z. bez. a. d. Anion
Ursprüngliche Lösung a)	25·4495	0·47165	0·47166 [1])	0·00001	
„ „ b)	17·3286	0·32114			
Anodenlösung	33·491	0·67611	0·61981	+ 0·0525	0·168
Kathodenlösung	33·429	0·56806	0·62051	— 0·0563	0·1573
Mittlere Schicht (Anode)	16·0980	0·29907	0·29833	+ 0·00074	
Mittlere Schicht (Kathode)	16·8598	0·31223	0·31246	— 0·00023	
Abgeschied. *Ag*	0·9878	0·3337			

Versuch 2.

0·52-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 23°. Temp.-Schwankung 1·8°. Zeitdauer 8¼ Std. Mittlere Stromstärke 0·029 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·006 g.

Schicht	Gesamtgew. g	*HCl* g	*HCl* v. d. Elektr. g	Differenz g	Ü. Z. bez. a. d. Anion
Ursprüngliche Lösung a)	15·2957	0·28482	0·28480 [1])	0·00002	
„ „ b)	11·8666	6·22095			
Anodenlösung	33·705	0·67947	0·62679	+ 0·05268	0·1625
Kathodenlösung	31·646	0·53871	0·59040	— 0·05169	0·1594
Mittlere Schicht (Anode)	29·0718	0·54159	0·54130	+ 0·00029	0·1634
Mittlere Schicht (Kathode)	17·4809	0·32480	0·32548	— 0·00068	0·1614
Abgeschied. *Ag*	0·9595	0·3241			

Versuch 3.

0·52-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 23°. Temp.-Schwankung 0·9°. Zeitdauer 5½ Std. Mittlere Stromstärke 0·029 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·004 g.

Schicht	Gesamtgew. g	*HCl* g	*HCl* v. d. Elektr. g	Differenz g	Ü. Z. bez. a. d. Anion
Ursprüngliche Lösung a)	15·2957	0·28482	0·28480 [1])	0·00002	
„ „ b)	11·8666	0·22095			
Anodenlösung	33·4965				
Kathodenlösung	32·472	0·57119	0·60541	— 0·03422	0·1603
Mittlere Schicht (Anode)	22·648	0·42161	0·42171	— 0·00010	
Mittlere Schicht (Kathode)	32·506	0·60 29	0·60524	+ 0·00005	
Abgeschied. *Ag*	0·6318	0·2135			

[1]) Berechnet aus b.

Versuch 4.

0·427-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 18·5°. Temp.-Schwankung 1·2°. Zeitdauer $5^1/_2$ Std. Mittlere Stromstärke 0·03 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·0045 g.

Schicht	Gesamtgew. g	*HCl* g	*HCl* v. d. Elektr. g	Differenz g	Ü. Z. bez. a. d. Anion
Ursprüngliche Lösung	18·328	0·28155			
Anodenschicht	31·047	0·51835	0·47641	+ 0·04194	0·1652
Kathodenschicht	18·423	0·24422	0·28373	— 0·03951	0·1557
Mittlere Schicht (Anode)	12·659	0·19435	0·19448	— 0·00013	
Mittlere Schicht (Kathode)	18·631	0·28605	0·28622	— 0·00017	
Abgeschied. *Ag*	0·7512	0·2538			

Versuch 5.

0·452-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 18·5°. Temp.-Schwankung 0·5°. Zeitdauer 3 Std. Mittlere Stromstärke 0·04 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·003 g.

Schicht	Gesamtgew. g	*HCl* g	*HCl* v. d. Elektr. g	Differenz g	Ü. Z. bez. a. d. Anion
Ursprüngliche Lösung a)	15·641	0·25373			
„ „ b)	38·260	0·62063	0·62064 [1])	0·00001	
Anodenlösung	31.905	0·54248	0·51724	+ 0·02524	0·1553
Kathodenlösung	27·081	0·41465	0·43971	— 0·02506	0·1549
Mittlere Schicht (Anode)	16·152	0·26202	0·26202	± 0·00000	
Mittlere Schicht (Kathode)	14·332	0·23257	0·23249	+ 0·00008	
Abgeschied. *Ag*	0·4810	0·16249			

Versuch 6.

0·452-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 18·8°. Temp.-Schwankung 0·8°. Zeitdauer $5^1/_2$ Std. Mittlere Stromstärke 0·03 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·0041 g.

Schicht	Gesamtgew. g	*HCl* g	*HCl* v. d. Elektr. g	Differenz g	Ü. Z. bez. a. d. Anion
Ursprüngliche Lösung a)	15·641	0·25373			
„ „ b)	38·260	0·62063	0·62064 [1])	0·00001	
Anodenlösung	32·588	0·56425	0·51821	+ 0·03604	0·1580
Kathodenlösung	47·2591	0·73170	0·76738	— 0·03568	0.1564
Mittlere Schicht (Anode)	14·444	0·23428	0·23427	+ 0·00001	
Mittlere Schicht (Kathode)	15·071	0·24452	0·24449	— 0·00003	
Abgeschied. *Ag*	0·6752	0·2281			

[1]) Berechnet aus a.

Versuch 7.

0·977-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 18°. Temp.-Schwankung 1·3°. Zeitdauer 7 Std. Mittlere Stromstärke 0·047 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·0097 g.

Schicht	Gesamtgew. g	*HCl* g	*HCl* v. d. Elektr. g	Differenz g	Ü. Z. bez. a. d. Anion
Ursprüngliche Lösung	27·9564	0·96186			
Anodenlösung	32·6693	1·1912	1·1221	+ 0·0691	0·1553
Kathodenlösung	47·3577	1·5629	1·6321	— 0·0692	0·1556
Mittlere Schicht (Anode)	14·723	0·50659	0·50656	+ 0·00003	
Mittlere Schicht (Kathode)	15·261	0·52499	0·52506	— 0.00007	
Abgeschied. *Ag*	1·3169	0·44488			

Versuch 8.

0·977-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 18·5°. Temp.-Schwankung 2·2°. Zeitdauer $7^1/_2$ Std. Mittlere Stromstärke 0·049 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·010 g.

Schicht	Gesamtgew. g	*HCl* g	*HCl* v. d. Elektr. g	Differenz g	Ü. Z. bez. a. d. Anion
Ursprüngliche Lösung	27·9564	0·96186			
Anodenlösung	33·1575	1·2162	1·1387	+ 0·0775	0·1561
Kathodenlösung	47·2693	1·55225	1·6294	— 0·0772	0·1555
Mittlere Schicht (Anode)	15·359	0·52848	0·52840	+ 0·00008	
Mittlere Schicht (Kathode)	15·716	0·54077	0·54051	+ 0·00006	
Abgeschied. *Ag*	1·4694	0.49639			

Versuch 9.

0·1036-norm. *HCl*.

Mittlere Temp· 22°. Temp.-Schwankung 4°. Zeitdauer 3 Std. Mittlere Stromstärke 0·048 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·004 g.

Schicht	Gesamtgew. g	*HCl* g	*HCl* v. d. Elektr. g	Differenz g	Ü. Z. bez. a. d. Anion
Ursprüngliche Lösung	136·73	0·51606			
Anodenlösung	157·55	0·62650	0·59456	0·03194	0·1650
Kathodenlösung	140·53	0·49864	0·53053	0·03189	0·1647
Abgeschied. *Ag*	0·5730	0·1936			

Reduziert man die einzelnen bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Ü.-Z. mittels des Beinschen Temperaturkoeffizienten[1]) auf 18°, so gelangt man zu folgenden Werten:

---

[1]) Siehe S. 442 Anm. 1.

Zusammenstellung der Überführungszahlen.

Nr. d. Versuches	Normalität	aus d. Kathodenlösung	aus d. Anodenlösung	Mittel
1	0·517	0·1568		0·1568
2	0·52	0·1569	0·1589	0·1579
3	0·52	0·1558		0·1558
4	0·427	0·1552		0·1552
5	0·452	0·1546	0·1548	0·1547
6	0·452	0·1554	0·1572	0·1563
7	0·977	0·1556	0·1553	0·1555
8	0·977	0·1551	0·1557	0·1554
9	0·104	0·1611	0·1614	0·161

Normalität: Anzahl Mole *HCl* in 1000 g H_2O.
Mittel: Mittelwert aus der Kathoden- und Anodenlösung.

Über die Veränderlichkeit der Ü.-Z. mit der Konzentration gibt am besten ein Kurvenbild Aufschluss. In den Fig. 2 und 3 sind als Abszissen die Anzahl Mole *HCl* im Liter und als Ordinaten die Ü.-Z. bezogen auf das Anion aufgetragen. Fig. 1 gibt den Kurvenverlauf ausgedehnt über das ganze bisher untersuchte Konzentrationsintervall; Fig. 2 den Verlauf der Kurve unterhalb 1 fach normaler Konzentration.

Von den Hittorfschen Werten sind nur diejenigen oberhalb 1 fach normaler Lösung berücksichtigt, da die in verdünntern Lösungen gemessenen nicht unbeträchtlich von den in späterer Zeit mehrfach von verschiedenen Forschern festgestellten Werten abweichen. Ferner sind

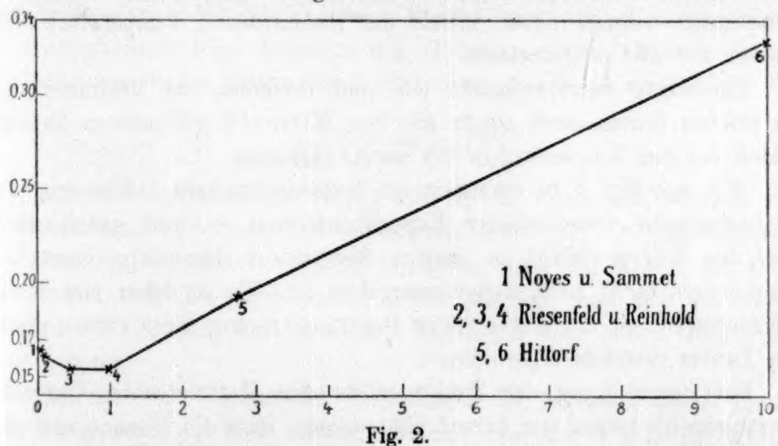


Fig. 2.

die ältern Versuche, welche von Hopfgartner[1]), Bein[2]) und Bogdan[3]) angestellt worden sind, nicht berücksichtigt worden, da auch bei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 115 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 1 (1898).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 707 (1901).

diesen Untersuchungen die Einzelwerte noch in stärkerm Masse voneinander abweichen, als für die Bestimmung des Kurvenverlaufes notwendig erscheint; auch sind diese Zahlen zum Teil durch die spätern Untersuchungen widerlegt.

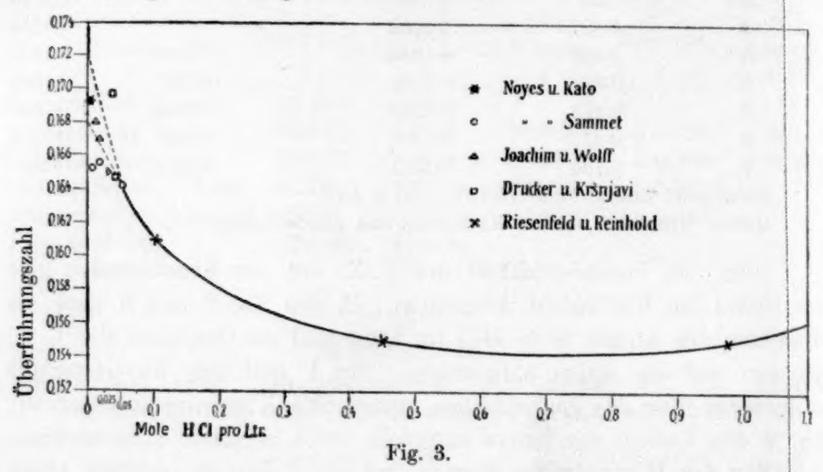


Fig. 3.

Die in den Figg. 2 und 3 eingetragenen Punkte geben die Mittelwerte der bei derselben Konzentration von den einzelnen Beobachtern erhaltenen Einzelbestimmungen wieder; Messungen bei verschiedener Temperatur wurden dabei mittels der Beinschen[1]) Temperaturkoeffizienten auf 18° umgerechnet.

Die Kurve weist zwischen 0·5- und 0·9-norm. ein Minimum auf; ein solches liessen auch schon die von Hittorf[2]) gefundenen Zahlen, jedoch bei der Konzentration 0·3 norm. erkennen.

Wie aus Fig. 3 zu erkennen ist, liegen unterhalb 0·05-norm. die Beobachtungen verschiedener Experimentatoren so weit auseinander, dass der Kurvenverlauf in diesem Gebiet aus den Experimentalbeobachtungen nicht mehr sicher anzugeben ist. Es ist daher von dieser Konzentration an die Kurve unter Berücksichtigung ihres vorhergehenden Laufes gestrichelt gezeichnet.

Bei Besprechung der Fehlerquellen der Hittorfschen Überführungsmethode haben wir darauf hingewiesen, dass die Genauigkeit der Bestimmung mit fortschreitender Verdünnung in beständiger Abnahme begriffen und bei etwa $^1/_{100}$ Normalität notwendigerweise so gering geworden ist, dass die Messungen für eine Bestimmung des Kurven-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 1 (1898).

[2]) Vgl. Zeitchr. f. physik. Chemie **66**, 678 (1909).

verlaufes wertlos werden. Es ist daher unmöglich, durch Extrapolation aus den experimentell ermittelten Werten die Ü.-Z. für unendliche Verdünnung mit der hinreichenden Genauigkeit zu bestimmen. Für die Ü.-Z. der Salzsäure lässt sich daher, wie Fig. 3 zeigt, nur ersehen, dass der Wert für unendliche Verdünnung zwischen 0·168 und 0·172 liegt. Anderseits gestatten jedoch diejenigen Elektrolyte, deren Ü.-Z. von der Konzentration in verdünnten Lösungen so gut wie unabhängig ist, eine recht genaue Ermittlung des Wertes für unendliche Verdünnung.

Kennt man nur eine einzige solche Ü.-Z., so kann man mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen die Ionenbeweglichkeiten aller Ionen für unendliche Verdünnung ausrechnen und aus diesen den Grenzwert der Ü.-Z. jedes beliebigen Elektrolyten berechnen.

Zur Aufstellung der Ionenbeweglichkeiten benutzt Kohlrausch[1]) die Ü.-Z. des Chlorkaliums, die nach den Hittorfschen Messungen in verschiedenen Konzentrationen den gleichen Wert 0·503 besitzt. In Verbindung mit dem Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit 130·0 ergibt dieser Wert für die Beweglichkeiten des Cl'-und $K^{\cdot}$-Ions:

$$l_{Cl} = 65{\cdot}4 \qquad l_K = 64{\cdot}6$$

Die Leitfähigkeit der Salzsäure ist durch sorgfältige Messungen von Goodwin und Haskell[2]) bei 20° zu 392·5 (= 380·1 bei 18°) ermittelt worden. Mit Hilfe dieses Wertes und der oben gegebenen Cl'-Beweglichkeit folgt diejenige des $H^{\cdot}$-Ions zu 315. Berechnet man nunmehr aus diesen Daten die Ü.-Z. der Salzsäure, so ergibt sich:

$$\frac{l_{Cl}}{l_H + l_{Cl}} = 0{\cdot}172.$$

Aus der Änderung der Ü.-Z. mit der Konzentration wurden für ideal verdünnte Lösungen die Grenzwerte 0·168 bis 0·172 extrapoliert. Aus dem Kurvenverlauf war zu erwarten, dass die Kurve der Ü.-Z. in verdünntern Lösungen immer steiler ansteigt, dass also der wahre Wert der Ü.-Z. für ideal verdünnte Lösungen dem obern Grenzwerte nahe kommt.

Der aus dem Verlauf der Ü.-Z.-Kurve der Salzsäure durch Extrapolation gewonnene Wert stimmt also mit dem aus den Leitfähigkeitsmessungen berechneten überein. Der Grenzwert der Ü.-Z. für ideal verdünnte Lösungen hat demnach mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{\cdot}001$ den Wert 0·172.

[1]) Vgl. Z. f. Elektroch. **13**, 333 (1907).

[2]) Phys. Rev. **19**, 369—396 (1904); Proc. Amer. Acad. **40**, 399—415 (1904).

Zusammenfassung.

Es wurde eine Kritik an Fehlerquellen der Hittorfschen Überführungsmethode gegeben. Auf Grund derselben wurde gezeigt, dass, um die gleiche Genauigkeit zu erzielen, bei verschieden konzentrierten Lösungen sich die Durchmesser des Überführungsapparates wie die dritten Wurzeln aus den Konzentrationen verhalten müssen, dass aber Stromstärke und Zeitdauer von der Konzentration unabhängig sind.

Auf Grund dieser Berechnungen und der bei einer Anzahl von Überführungsversuchen mit verschiedenen Apparaten gewonnenen Erfahrungen wurde ein Überführungsapparat konstruiert und mit ihm die Ü.-Z. der Salzsäure gemessen.

Es wurden dabei die folgenden Mittelwerte gefunden:

Normalität	Ü.-Z d. Anions 18°
0·977	0·155
0.452	0·155
0·104	0·161

Mit diesen Resultaten lässt sich im Verein mit den von andern Beobachtern vorliegenden Zahlen der Kurvenverlauf der Ü.-Z. festlegen. Wegen der ungenauen Bestimmbarkeit in sehr verdünnten Lösungen lässt sich der Wert der Ü.-Z für unendliche Verdünnung nur in die Grenzen 0·168 bis 0·172 einschliessen. Aus den Ionenbeweglichkeiten folgt in guter Übereinstimmung hiermit der Wert 0·172.

Bestimmung von Überführungszahlen aus elektromotorischen Kräften in Lösungsmitteln, welche mit Wasser nur beschränkt mischbar sind.

Von

E. H. Riesenfeld und B. Reinhold.

(Mitteilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium [Philosophische Abteilung] in Freiburg i. Br.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 9. 09.)

Aus der E. K. eines einfachen Helmholtzschen Konzentrationselementes lässt sich nach der Nernstschen Formel die Überführungszahl eines binären Elektrolyten unmittelbar berechnen. Als Lösungsmittel kann dabei jede beliebige Flüssigkeit von hinreichend dissociierender Kraft dienen, sofern sie eine verschwindende Eigenleitfähigkeit besitzt und mit den Elektroden und ihren Depolarisatoren keine chemischen Reaktionen eingeht. Die letztere Bedingung wird in vielen Fällen schwer zu erfüllen sein, sie lässt sich aber umgehen, wenn man sich einer von einem von uns früher angegebenen Anordnung[1]) bedient, bei welcher die Elektroden nur von wässerigen Lösungen umspült werden, und das zweite Lösungsmittel, das in diesem Falle mit Wasser nur beschränkt mischbar sein darf, zwischengeschaltet ist. Eine solche Kette, deren Elektroden reversibel in bezug auf das Kation seien, lässt sich durch folgendes Schema wiedergeben:

El.	L_I Konzentr. c_1	L_{II} Konzentr. γ	L_I Konzentr. c_2	El. (1)
A	B	C	D	

Die E. K. dieser Kette ist nicht unter allen Umständen unabhängig von der Konzentration γ im zweiten Lösungsmittel[2]), es hat sich je-

[1]) Dissertation, Göttingen 1901. Drud. Ann. **8**, 600, 609 (1902).

[2]) Siehe E. Abel, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 612 (1906).

doch, wie im folgenden gezeigt werden soll, erwiesen, dass sie in zwei besonders ausgezeichneten Fällen streng durch die von einem von uns früher aufgestellte Gleichung:

$$E = 2\,R\,T\,n_{\rm II} \ln \frac{c_1}{c_2} \qquad (2)$$

dargestellt wird.

$n_{\rm II}$ bedeutet die Überführungszahl bezogen auf das Anion des als binär angenommenen Elektrolyten in $L_{\rm II}$. Wie ersichtlich, ist die durch (2) gegebene E. K. von der Überführungszahl in $L_{\rm I}$ unabhängig. Die Berechnung gründet sich auf die Anschauung, dass an den Trennungsflächen B und C zweier Phasen vom ersten Augenblicke des Zusammenbringens an Verteilungsgleichgewicht besteht[1]), welches auch die anfängliche Konzentration γ sein mag. Werden die unmittelbar zu beiden Seiten der genannten Grenzflächen sich einstellenden Konzentrationen mit $\bar{c}_1$ und $\bar{\gamma}_1$, resp. $\bar{c}_2$ und $\bar{\gamma}_2$ bezeichnet, so ist also für die Kette (1) zu schreiben:

$$\begin{array}{c|ccc|ccc|ccc|c} & & L_{\rm I} & & & L_{\rm II} & & & L_{\rm I} & & \\ \text{El.} & c_1 & & \bar{c}_1 & \bar{\gamma}_1 & \gamma & \bar{\gamma}_2 & \bar{c}_1 & & c_2 & \text{El.,} \\ \multicolumn{1}{r}{A} & & & \multicolumn{1}{r}{B} & & & \multicolumn{1}{r}{C} & & & \multicolumn{1}{r}{D} & \end{array} \qquad (3)$$

worin nach dem Verteilungssatze:

$$\frac{\bar{c}_1}{\bar{\gamma}_1} = \frac{\bar{c}_2}{\bar{\gamma}_2} = k. \qquad (4)$$

Ein besonders einfacher Fall liegt vor, wenn $c_1 = \bar{c}_1$ und $c_2 = \bar{c}_2$, d. h. wenn von vornherein $L_{\rm II}$ aus zwei aneinandergrenzenden Schichten zusammengesetzt wird, die zuvor einzeln mit den Lösungen c_1 und c_2 ins Gleichgewicht gebracht worden sind. Dann nämlich bestehen innerhalb der wässerigen Lösungen $L_{\rm I}$ keine Diffusionspotentiale, und die E. K. der Kette lässt sich nach den Nernstschen Prinzipien ohne weiteres angeben. Die bei B und C bestehenden Potentialsprünge heben sich gegenseitig auf, da sie einzeln, unabhängig von den Dissociationsgraden in $L_{\rm I}$ und $L_{\rm II}$, nur von den „wahren" und „fiktiven" Teilungskoeffizienten der Ionen, nicht aber von den jeweils an der Grenzfläche herrschenden Konzentrationen abhängig sind[2]).

---

[1]) Siehe Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 541 (1897); Noyes-Whitney, Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 689 (1897); Abel, loc. cit.

[2]) Siehe Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 567 (1896); van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 572 (1907).

Es ergibt sich somit:

$$E = RT \ln \frac{c_1}{c_2} + RT(2n_{II} - 1) \ln \frac{\overline{\gamma_1}}{\overline{\gamma_2}},$$

und mit Verwendung von (4):

$$E = 2\,RTn_{II} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

also Gleichung (2).

Die allgemeine, mit (3) bezeichnete Kette unterscheidet sich von der soeben besprochenen dadurch, dass zwei weitere Diffusionspotentiale hinzukommen, und ferner die Konzentrationen an den Trennungsflächen B und C — im folgenden kurz Grenzkonzentrationen genannt — zunächst unbestimmt bleiben. Für ihre E. K. ergibt sich dann:

$$E = RT \ln \frac{c_1}{c_2} + RT(2n_I - 1) \ln \frac{c_1}{\overline{c_1}}$$
$$+ RT(2n_{II} - 1) \ln \frac{\overline{\gamma_1}}{\overline{\gamma_2}} + RT(2n_I - 1) \ln \frac{\overline{c_2}}{c_2}.$$

$$E = 2\,RTn_I \ln \frac{c_1}{c_2} + 2\,RT\,(n_{II} - n_I) \ln \frac{\overline{c_1}}{\overline{c_2}}. \tag{5}$$

Zur Anwendung dieser Gleichung muss man zu jedem Zeitmomente die Grenzkonzentrationen in ihrer Abhängigkeit von den ursprünglichen, im Innern der Lösungen erhalten gebliebenen Konzentrationen kennen.

Nach dem von einem von uns aufgestellten Satze [1]) ist während des ersten Teiles des Diffusionsvorganges nämlich, solange in einem Teile im Innern der beiden Lösungen die Konzentration noch unverändert ist, die Konzentration an der Grenzfläche konstant. Sie beträgt:

$$\overline{c_1} = k \frac{c_1 + \gamma \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}}{k + \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}},$$

$$\overline{c_2} = k \frac{c_2 + \gamma \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}}{k + \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}},$$

worin D_1 und D_2 die Diffusionskoeffizienten des Elektrolyten in L_1 und L_2 bezeichnen.

---

[1]) Riesenfeld und Zermelo, Physik. Zeitschr. **10**, Heft 24 (1909).

Setzt man diese Werte in die obige Gleichung ein, so fällt der Verteilungskoeffizient heraus, und man erhält:

$$E = 2\,RT\,n_I \ln \frac{c_1}{c_2} + 2\,RT\,(n_{II} - n_I)\,.\ln \frac{c_1 + \gamma \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}}{c_2 + \gamma \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}}\,,$$

worin nunmehr nur bekannte oder messbare Grössen vorkommen.

Im allgemeinen wird γ klein sein gegen c und ebenso D_2 gegen D_1, so dass der Ausdruck $\gamma \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}$ klein wird gegen c_1, resp. c_2. Kann man ihn, was bei hinreichender Kleinheit von γ praktisch erlaubt sein wird, vernachlässigen, so geht (10) über in:

$$E = 2\,RT\,n_{II} \ln \frac{c_1}{c_2}\,.$$

Man erhält somit auch für den Grenzfall $\gamma = 0$ die schon oben mehrfach gegebene einfache Formel zur Berechnung von n_{II} aus der E. K.

Es erübrigt noch, auf ein von Abel[1]) erhobenes Bedenken einzugehen, ob überhaupt Ketten der besprochenen Art wegen der zur Messung unbedingt notwendigen Stromentnahme eine hinreichende Konstanz ihrer E. K. besitzen. Bekanntlich tritt an den Trennungsflächen bei Stromdurchgang eine Elektrolytstauung oder Verarmung ein, die sich für $1F$ auf $(n_I - n_{II})$ Äquivalente beläuft[2]) und die Grenzkonzentrationen in erheblichem Masse beeinflussen muss. Die Zu- oder Abnahme derselben ist von einem von uns früher berechnet worden und beträgt für den durch die Querschnittseinheit fliessenden Strom i während der Zeitdauer t:

$$\Delta c = \frac{i}{F}\,\frac{n_I - n_{II}}{k\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2}}\,k\sqrt{\frac{t}{\pi}}\,.$$

Misst man eine Phenol—Wasserkette[3]) und verwendet ein empfindliches Spiegelgalvanometer als Nullinstrument, so dass i unter $1\,.\,10^{-6}$ Amp. bleibt, so beträgt Δc für $t = 10$ Sek. nur $8\,.\,10^{-8}$ Äquiv./ccm. Für eine $^1/_{100}$-norm. Lösung ist $c = 1\,.\,10^{-5}$ Äquiv./ccm, also beträgt die durch den Strom hervorgerufene Konzentrationsänderung weniger als 1% der ursprünglichen Konzentration, ein Fehler, der keine Berücksichtigung erfordert.

---

[1]) Loc. cit. S. 616.

[2]) Riesenfeld, Dissertation Göttingen 1909, S. 2.

[3]) Siehe Tabelle S. 465.

Bestimmung einiger Überführungszahlen in Phenol mittels Konzentrationsketten.

Die Anzahl der Lösungsmittel, welche zur Prüfung der im vorangehenden aufgestellten Theorie geeignet sind, ist nur gering. Während es eine grosse Anzahl organischer Flüssigkeiten gibt, die anorganische Salze lösen, jedoch mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar sind, besitzen fast alle mit Wasser zwei Phasen bildenden Flüssigkeiten kein merkliches Lösungsvermögen für Elektrolyte. Am geeignetsten schien noch Phenol zu sein, das in mit Wasser gesättigtem Zustande von den Alkalihalogeniden eine ziemlich beträchtliche Menge aufzunehmen imstande ist. Der Teilungskoeffizient beträgt für *KJ* rund 12[1]), für *KCl* etwa das Doppelte und ist für *LiCl* noch grösser. Die Versuche wurden mit *KCl*, *KBr* und *LiCl* angestellt; *KJ* wurde nicht verwendet, da es mit dem als Depolarisator fungierenden Quecksilberjodür eine Komplexverbindung eingeht und zu veränderten Resultaten führt[2]). Die Herstellung der Lösungen geschah in der Weise, dass kristallisiertes synthetisches Phenol von Kahlbaum mit einem grossen Überschuss der $^1/_{10}$-, bzw. $^1/_{100}$-norm. wässerigen Lösungen der genannten Elektrolyte im Scheidetrichter geschüttelt wurde. Nach dem Ablassen wurde die Phenollösung mit einer neuen Portion der wässerigen Lösungen ein zweites Mal durchgeschüttelt. So befanden sich die Phenollösungen stets im Verteilungsgleichgewicht mit den betreffenden wässerigen Lösungen.

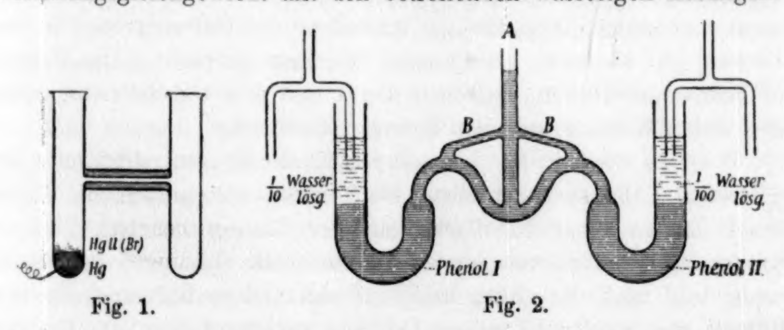


Fig. 1. Fig. 2.

Die Ketten wurden aus drei Gefässen aufgebaut; die beiden gleichen *H*-förmigen Elektrodengefässe (siehe Fig. 1) enthielten etwas sorgfältig gereinigtes Quecksilber überschichtet mit den Depolarisatoren Hg_2Cl_2, bzw. Hg_2Br_2, und wurden mit $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-Normallösungen gefüllt. Mittels zweier Heber konnten sie in Verbindung gesetzt werden entweder mit einem *H*-Gefässe, das gleichfalls die wässerigen Lösungen enthielt. Man

[1]) Riesenfeld, loc. cit.

[2]) Riesenfeld, loc. cit.

hatte dann eine Konzentrationskette der gewöhnlichen Art. Die verschieden konzentrierten, wässerigen Lösungen berührten sich hierbei in dem engen Querröhrchen des mittlern Gefässes. In dessen Mitte befand sich ein Glashahn, so dass, so lange dieser geschlossen war, keine merkliche Diffusion stattfand.

Oder aber die Heber wurden umgelegt und führten dann zu einem in Fig. 2 abgebildeten Gefässe. In seinem untern Teile nahm dieses die Phenollösungen I und II auf, die zu beiden Seiten mit den mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen wässerigen Lösungen überschichtet wurden. Um ein Vermischen der beiden Phenollösungen möglichst zu vermeiden, wurde ihre Berührung erst unmittelbar vor jeder Messung durch Ansaugen bei *A* hergestellt. Die Bügel *B* dienten dazu, die Stauung von Luftblasen in den Röhren zu verhindern.

Die Messungen wurden mit mehrern Ketten vom gleichen Elektrolyten ausgeführt, die aus neubereiteten Lösungen aufgebaut waren, auch wurden die Elektrodenflüssigkeiten mehrfach erneuert, um so von Zufälligkeiten unabhängig zu sein. Die Messmethode war die bekannte Poggendorffsche. Als Nullinstrument diente ein empfindliches Deprez-d'Arsonvalsches Spiegelgalvanometer. Bei den ersten Versuchen liess sich keine gute Konstanz der E. K. erzielen. Diese wurde erst erreicht, nachdem auf das sorgfältigste die Temperaturschwankungen der umgebenden Luft ausgeschaltet wurden. Zu diesem Zweck wurden alle Apparate mit Ausnahme des Galvanometers in eine inwendig gut wattierte, geschlossene Holzkiste gebracht. Der Einfluss der Temperaturdifferenz zwischen dieser und dem Galvanometer wurde dann durch Kommutieren des Stromes eliminiert.

Während die E. K. der gewöhnlichen Konzentrationskette bei geöffnetem Hahn stets denselben Wert ergab, schwankten die Werte, sobald der an einer Reibfläche mit der Lösung benetzte Glashahn zwischen den beiden verschieden konzentrierten Lösungen geschlossen wurde, bald nach der einen, bald nach der andern Richtung, bis zu 3 Millivolt, was wohl auf kapillare Einflüsse zurückzuführen ist. Die endgültigen Messungen wurden daher stets bei geöffnetem Hahn ausgeführt.

Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle niedergelegt. Hierin gibt:

Spalte 1 den Elektrolyten;
„ 2 die Temperatur;
„ 3 die E. K. der gewöhnlichen Wasserkette;
„ 4 die E. K. der unmittelbar darauf durch Umlegen der Heber hergestellte Phenolkette;

Spalte 5 die Überführungszahl im Phenol bezogen auf das Anion, berechnet nach der Formel:

$$n_{\text{Phenol}} = 1 - \frac{E_{Ph}}{E_W}(1 - n_l),$$

wo n_l die Überführungszahl im Wasser auf das Anion bezogen und für *KCl* und *KBr* zu 0·497 angenommen ist.

Die letzten beiden Zeilen geben die Messungen an einer *KBr*-Kette, bei der die Elektrodenflüssigkeiten mit reinem Phenol gesättigt waren. Wie erwartet wurde, weicht die so erhaltene E. K. nicht wesentlich von derjenigen ab, die an Ketten mit phenolfreien Elektrodenlösungen angestellt wurden, ein Beweis dafür, dass die Unvollständigkeit des Gleichgewichtes zwischen der wässerigen-(phenolfreien) und der (wasserhaltigen) Phenol—Phase keinen störenden Einfluss ausübt.

Kette	Temperatur	E_{Wasser}	E_{Phenol}	n_{Phenol}
KCl	15°	0·0523	0·0592	0·450
	14°	0·0524	0·0590	0·440
	15°	0·0522	0·0596	0·433
	„	0·0522	0·0596	0·433
	„	0·0524	0·0593	0·437
KBr	20°	0·0534	0·0581	0·459
	„	0·0533	0·0640	0·403
	„	0·0529	0·0589	0·447
	17°	0·0521	0·0581	0·446
	„	0·0513	0·0581	0·437
	„	0·0525	0·0589	0·442
KBr (wässerige	16°	0·0529	0·0602	0·434
Lösung phenolhaltig)	„	0·0531	0·0599	0·439

Man erkennt, dass die einzelnen Werte E_{Phenol} nicht stärker untereinander differieren als die Werte E_{Wasser}; es liegt also keine Störung durch „Polarisation" an den Trennungsflächen: Wasser—Phenol vor.

Die Überführungszahlen im Phenol weichen also, zwar nur um einen geringen, aber doch um einen gut messbaren Betrag von den für wässerige Lösungen geltenden Werten ab.

Überführungsversuche in Phenol nach der Hittorfschen Methode.

Nachdem die Überführungszahlen von *KCl* und *KBr* in Phenol durch Messung von elektromotorischen Kräften bestimmt waren, und sich hierbei gezeigt hatte, dass sie in nur geringem Betrage von den in wässerigen Lösungen geltenden Werten abweichen, schien es wünschenswert, zur Kontrolle, von den gleichen Salzen Überführungsbestimmungen nach der Hittorfschen Methode auszuführen.

Hierzu diente der für die Messungen der Überführungszahl der Salzsäure verwendete Apparat, der in einer frühern Arbeit eingehend beschrieben wurde[1]). Die Versuche wurden in ganz derselben Weise und unter den gleichen Vorsichtsmassregeln wie bei der Salzsäure ausgeführt, nur war diesmal der Strom einer 440 Voltleitung erforderlich, da die Phenollösungen infolge der geringen Löslichkeit der Salze nur etwa $^{1}/_{20}$-norm. waren und einen hohen Widerstand darboten.

Die Herstellung der Lösungen.

Kristallisiertes Phenol wurde mit Wasser bis zur Sättigung versetzt und dann mit dem betreffenden Salze im Schüttelapparat etwa 1 Stunde durchgeschüttelt. Die Menge des Salzes war so abgemessen, dass die Lösung fast gesättigt war, es bildeten sich dann beim Absetzen zwei Schichten, von denen die untere die wässerige Lösung war. Wäre die Konzentration nur wenig geringer genommen worden, so wäre die Phenollösung die spezifisch schwerere gewesen. Da durch blosses Stehenlassen der abgeheberten Lösung über Nacht keine völlige Klärung zu erzielen war, wurde sie in einer kräftigen Zentrifuge von den suspendierten Wassertröpfchen befreit. Man hatte dann späterhin nur darauf zu achten, dass die Lösung niemals einer Abkühlung ausgesetzt wurde, da schon die geringste Temperaturerniedrigung eine Trübung zur Folge hatte. Die Lösung wurde daher meistens, bevor sie in die Zentrifuge gebracht wurde, eine Zeitlang im Eisschrank gehalten.

Verlauf der Überführung.

Obgleich die Stromstärke im Vergleich mit den Salzsäureversuchen eine sehr geringe war, sie betrug durchschnittlich nur 0·003 Amp., zeigte sich doch eine beträchtliche Wärmeentwicklung, infolge des hohen Widerstandes der Phenollösung. Es war daher nicht möglich, die Temperatur auch hier innerhalb eines Grades konstant zu erhalten, die Schwankungen belaufen sich auf ungefähr das Doppelte bei einer Zeitdauer von 6 Stunden. Diese Fehlerquelle wäre für die angestrebte Genauigkeit der Resultate belanglos gewesen, wenn sie sich nur auf die Änderung der Überführungszahl mit der Temperatur erstreckt hätte, sie war jedoch vor allem deswegen unerwünscht, weil durch die starken Temperaturdifferenzen an verschiedenen Stellen der Phenolschicht störende Konvektionsströmungen auftraten.

Der Strom wurde auch bei diesen Versuchen erst unterbrochen,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 440 (1909).

wenn das in dem Anodengefäss befindliche Thermometer eine beschleunigte Steigerung der Temperatur anzeigte. An der Anode, wo Nickel in Lösung gegangen war, zeigte sich eine konzentrierte wässerige Schicht von Nickelchlorid. Die darüber befindliche Phenollösung hatte eine bräunliche Färbung angenommen, die zwar über die erste nach abwärts gerichtete Biegung des Anodengefässes hinausreichte, sich jedoch nicht in die neutrale Schicht erstreckte. Auch die beiden neutralen Schichten hatten einen leichten, schwach bräunlichen Farbenton angenommen, während die Umgebung der Kathode völlig klar geblieben war. In einigen Vorversuchen, wo bereits das angewandte kristallisierte Phenol (es wurde als synthetisches Phenol von Kahlbaum bezogen) schwach bräunlich gefärbt war, zeigte sich an der Kathode eine völlige Klärung, wohl ein Beweis dafür, dass die die Färbung verursachenden Teilchen dem elektrischen Strome entgegen zur Anode gewandert waren.

Die Analysen.

Anfangs bereitete die Gehaltsbestimmung der Phenollösungen einige Schwierigkeiten. Während sich nämlich klare ungefärbte Lösungen gut nach der Vollhardschen massanalytischen Halogenbestimmung untersuchen lassen, wobei man die durch den Eisenindikator mit Phenol erzeugte Blaufärbung durch Ausschütteln mit Äther[1]) beseitigen kann, wird der das Ende der Bestimmung kennzeichnende Farbenumschlag unkenntlich, wenn die Phenollösungen selbst bräunlich gefärbt sind. Dieser Umstand nötigte, eine etwas umständliche gewichtsanalytische Methode anzuwenden. Silbernitrat wird durch Phenol reduziert, und wahrscheinlich wird auch Chlorsilber von Phenol angegriffen, denn der gesamte Niederschlag färbt sich in kurzer Zeit dunkel. Schüttelt man jedoch die Phenollösung zweimal mit etwa der ihr gleichen Menge Äther aus, wobei man anfangs zwecktunlich etwas Wasser hinzufügt, so geht alles Phenol in den Äther, und die zurückbleibende wässerige Lösung lässt sich mit Silbernitrat ungehindert ausfällen, ja selbst mit Salpetersäure ansäuern, was für eine Ausfällung des Chlorsilbers in der ätherhaltigen Flüssigkeit sehr förderlich ist, und erwärmen. Nach nur einmaligem Ausschütteln mit Äther ist die wässerige Phase noch nicht phenolarm genug und nimmt daher beim Stehen mit Silbernitrat eine dunkle Färbung an. Da die Alkalihalogenide in Äther gänzlich unlöslich sind, so ist die Methode prinzipiell fehlerfrei. Leider ist aber

---

[1]) Diese Angaben rühren von H. Werner her. Inauguraldissertation Freiburg i. Br. 1906.

die Genauigkeit dieser Bestimmung nicht gross, da bei dem häufigen Umfüllen der Lösung Verluste unvermeidlich sind. Die Fehlergrenze der Analysen, wie sie sich aus dem Vergleich der mittlern Schichten mit der ursprünglichen Lösung ergibt, geht bis zu 0·7 %, so dass bei einem Überführungseffekt von etwa 7 % nur eine Genauigkeit der Endresultate von 10 % zu erwarten ist. Und so gross sind auch etwa die Fehler der drei in den folgenden Tabellen aufgeführten Versuche, die sich aus der Differenz zwischen der Überführungszahl aus der Anodenund derjenigen aus der Kathodenlösung berechnen. Bei allen drei Versuchen ist die aus der Kathodenlösung ermittelte Überführungszahl die grössere.

Bei den Versuchen mit *LiCl* — nicht aber bei denen mit *KCl* — trat eine auffallende Erscheinung während der Elektrolyse an der Kathode ein; es entwickelte sich nämlich trotz Stromdurchganges kein Wasserstoff. Erst nach Verlauf von drei Stunden zeigten sich einige Bläschen[1]).

Versuch I mit *KCl* in Phenol.

Mittlere Temp. 18·8°, Temp.-Schwankung 1·9°. Zeitdauer 6 Std. Mittlere Stromstärke 0·0033 Amp. Gewichtszunahme des Trockenrohres 0·0039 g.

Schicht	Gewicht g	*KCl* g	*KCl* vorher g	Differenz g	n_A
Ursprüngliche Lösung	24·8371	0·14896			
Anodenlösung	34·5272	0·23273	0·20710	+ 0·02563	0·462
Kathodenlösung	27·6543	0·13866	0·16587	— 0·02721	0·491
Mittlere Schicht (Anode)	16·6930	0·09731	0·09783	— 0·00052	
Mittlere Schicht (Kathode)	16·9798	0·09968	0·09951	+ 0·00017	
Abgeschied. *Ag*	0·0802	0·05543		Mittel:	0·477

Versuch II mit *KCl* in Phenol.

Mittlere Temp. 17·8°. Temp.-Schwankung 2·3°. Zeitdauer 5½ Std. Mittlere Stromstärke 0·0032 Amp. Gewichtszunahme des Trockenrohres 0·0030 g.

Schicht	Gewicht g	*KCl* g	*KCl* vorher g	Differenz g	n_A
Ursprüngliche Lösung	34·8937	0·23373			
Anodenlösung	35·2506	0·25690	0·23514	+ 0·0218	0·446
Kathodenlösung	29·2742	0·1707	0·19528	— 0·0245	0·500
Mittlere Schicht (Anode)	15·9803	0·1068	0·1066	+ 0·0002	
Mittlere Schicht (Kathode)	16·0808	0·1080	0·1073	+ 0·0007	
Abgeschied. *Ag*	0·0508	0·04893		Mittel:	0·473

[1]) Vielleicht könnte hierbei also Phenol reduziert worden sein.

Versuch III mit $LiCl$ in Phenol.

Mittlere Temp. 24°. Temp.-Schwankung 2·5°. Zeitdauer 6 Std. Mittlere Stromstärke 0·0018 Amp. Gewichtszunahme des Trockenrohres 0·0005 g.

Schicht	Gewicht g	$LiCl$ g	$LiCl$ vorher g	Differenz g	n_A
Ursprüngliche Lösung	25·9562	0·09277			
Anodenschicht	35·3095	0·1349	0·1262	+ 0·0087	0·498
Kathodenschicht	28·2034	0·09110	0·1008	— 0·0097	0·555
Abgeschied. Ag	0·0444	0·01748		Mittel:	0·527

Zum Vergleich der aus den letzten drei Versuchen ermittelten Überführungszahlen mit den aus den elektromotorischen Kräften erzielten sei hier eine Zusammenstellung der Mittelwerte gegeben, wobei die Überführungszahlen im Wasser hinzugefügt seien.

	n_{Anion}	KCl	KBr	$LiCl$
Phenol	aus der E. K.	0·439	0·439	
	aus Überführungsbestimmungen	0·475		0·527
Wasser		0·503	0·503	0·670

Bei allen drei Elektrolyten ist die Überführungszahl im Phenol kleiner als die im Wasser. Für KCl und KBr stimmen die Werte aus elektromotorischen Kräften vollkommen überein, wie dies auch in wässerigen Lösungen der Fall ist. Die Übereinstimmung zwischen den Werten der Überführungszahl für KCl aus Überführungsversuchen mit denen aus der E. K. ist weniger gut. Doch liegen alle vier Einzelwerte für n in Phenol (siehe die Tabellen der Versuche I und II) in derselben Richtung bezüglich des Wasserwertes, wie die aus der E. K. ermittelten n-Werte. Der Grad der Zuverlässigkeit letzterer ist jedenfalls grösser als der der Überführungsmessungen, da diese durch grosse analytische Fehlerquellen beeinträchtigt werden. Es ist daher der aus den Potentialmessungen abgeleitete Wert als der wahrscheinlichere anzusehen.

Zusammenfassung.

Die E. K. von Konzentrationsketten, die aus zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln aufgebaut sind, wurde für den allgemeinen Fall berechnet, dass die Konzentration im zweiten Lösungsmittel beliebig ist. Es zeigt sich, dass diese Ketten den gleichen Wert der E. K. geben, wenn einmal die Konzentration im zweiten Lösungsmittel klein gemacht wird, und zweitens, wenn die beiden Lösungsmittel von vornherein ins Verteilungsgleichgewicht gebracht sind. Ketten letzterer Art wurden mit Chlorkalium und Bromkalium als Elektrolyt und Phenol

als mit Wasser nicht mischbarem Lösungsmittel gemessen und die Überführungszahl dieser Salze in Phenol aus der E. K. berechnet. Beide Salze haben die gleiche Überführungszahl 0·439 bezogen auf das Anion. Die Abweichungen von dem früher von dem einen von uns gemessenen Werte (0·196) rühren daher, dass bei den frühern Messungen die Lösungen nicht ins Verteilungsgleichgewicht gebracht wurden. Die Bestimmung der Überführungszahl von Chlorkalium in Phenol nach der Hittorfschen Methode lieferte der Wert 0·475, dem aber infolge der grössern Fehlerquellen nicht der gleiche Genauigkeitsgrad wie dem aus der E. K. berechneten Werte zukommt. Die Abweichungen der Überführungszahlen in Phenol von denen in wässerigen Lösungen liegen bei allen untersuchten Salzen nach derselben Seite. Die relative Beweglichkeit des Anions in bezug auf die des Kations ist also bei Chlorkalium, Bromkalium, Chlorlithium und Jodkalium in Phenol geringer als in Wasser.

Der Mechanismus der Adsorption („Sorption") von Wasserstoff durch Kohlenstoff.

Von

James W. McBain.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 8. 09.)

Die quantitativen Regelmässigkeiten, die bei der Adsorption vorkommen, sind in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen[1]), während man die qualitative Behandlung des Problems weitgehend vernachlässigt hat. Dies ist in vorliegender Arbeit experimentell ausgeführt.

Mit Ausnahme einiger Versuche von Freundlich hat man das zu adsorbierende Gas, resp. die Lösung dem Kohlenstoff oder einem andern adsorbierenden Agens ausgesetzt und dann einfach die Konzentration (oder Gasdruck) gemessen, nachdem sie konstant geworden war. Hier aber wird durch die Berücksichtigung dieser zeitlichen Druckverhältnisse, insbesondere in ihrer Abhängigkeit von plötzlichen Änderungen der verschiedenen massgebenden Faktoren, ein klarer Einblick in den Mechanismus der Adsorption („Sorption") geliefert.

Die vor zwei Jahren von Herrn Davis[2]) aus diesem Laboratorium veröffentlichte Untersuchung über Sorption von Jod durch Kohlenstoff hat gezeigt, dass diese Adsorption von einer Adsorption in Form einer festen Lösung begleitet ist. Seine Abhandlung wurde unter Kenntnis der Hauptresultate vorliegender Arbeit abgefasst.

Hier wird definitiv bewiesen, dass die Okklusion von Wasserstoff durch Kohlenstoff ebenfalls aus diesen zwei verschiedenen und ganz voneinander unabhängigen Faktoren besteht. Nach meinen Beobachtungen beansprucht die Oberflächenwirkung oder Adsorption nur wenige Minuten, um Gleichgewicht zu erreichen, selbst bei der Temperatur von flüssiger Luft, dagegen beansprucht die Diffusion in das Innere

---

[1]) Vgl. die Literaturangaben in H. Freundlich, Habilitationsschrift, Leipzig 1906. Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 385 (1907); **59**, 284 (1907).

[2]) Trans. Chem. Soc. **91**, 1666 (1907).

der massiven Kohlenteilchen (Absorption, feste Lösung) viele Stunden für ihre Vervollständigung. Daher konnte ich die zwei Phenomena weitgehend isolieren und getrennt studieren.

Zunächst möchte ich die in den folgenden Seiten zu beweisende Theorie möglichst klar aufstellen. Man gibt allgemein zu, dass hier kein wesentlicher Unterschied zwischen „Adsorption" eines Gases und „Adsorption" aus einer Lösung besteht.

Wenn ein porenfreies Kohlenteilchen einem Gase ausgesetzt wird, so tritt sowohl Adsorption als Absorption ein, und nach Verlauf ge-

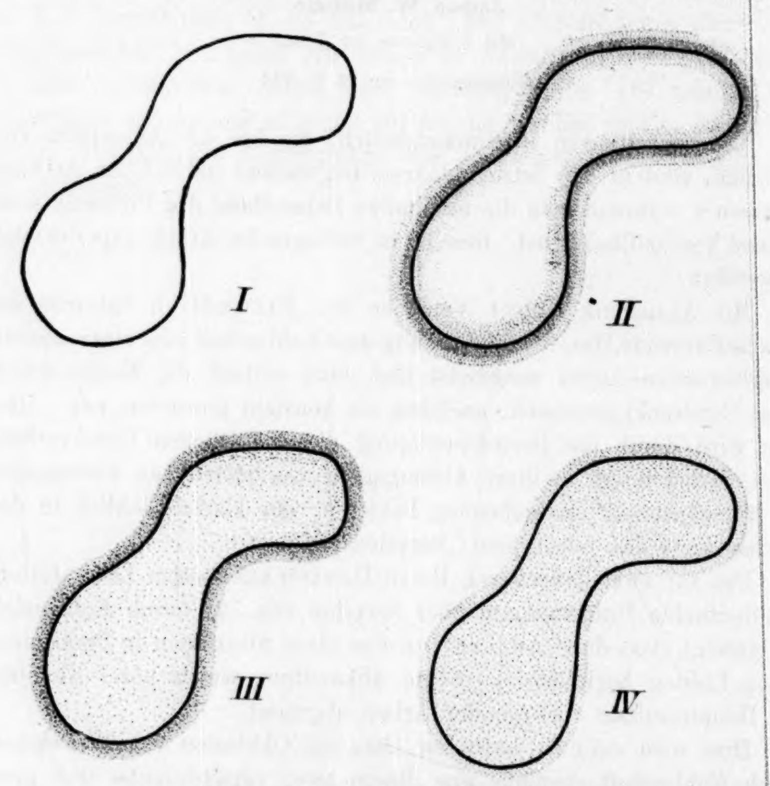


Fig. 1. Diagramm der Kohlenteilchen.

nügender Zeit erreichen beide vollständiges und wahres Gleichgewicht. Das Innere des Teilchen enthält dann gelöstes Gas, das homogen überall in gleicher Konzentration verteilt ist. Dies ist die absorbierte Substanz. Dagegen befindet sich innerhalb einiger Millionstelmillimeter (d. h. molekularer Dimensionen) von der Oberfläche zwischen der Kohle und dem Gase und wahrscheinlich an beiden Seiten von ihr eine grosse

Anhäufung von Gas. Diese in der Oberfläche lokalisierte Anhäufung ist die adsorbierte Substanz. Erläuterungen dafür geben die Diagramme der Fig. 1. Diagramm I stellt ein Kohlenteilchen dar, Diagramm III dasselbe Kohlenteilchen mit Gasbeladung nach eingetretenem, vollständigem Gleichgewicht. Dass Diagramme II und IV die Absorption, resp. Adsorption darstellen, wird später erläutert.

Da keine allgemeine Bezeichnung, die alle Adsorptionswirkungen fester Substanzen auf Gase und Lösungen umfasst, vorliegt, wird hier das Wort „Sorption“ vorgeschlagen. Dieser Name ist frei von den Hypothesen, die den Ausdrücken „Adsorption und Absorption“ anhaften. Tatsächlich werden von verschiedenen Autoritäten diese Ausdrücke ganz verschieden angewendet. Einige beschränken die Bezeichnung Adsorption konsequent auf Oberflächenwirkungen — was ich für das einzig Zweckmässige ansehe —, andere halten Adsorption für feste Lösung oder wirkliche Absorption. Diese Verwirrung kann man wohl vermeiden, wenn man in dieser Beziehung die feste Lösung nur mit Absorption bezeichnet. Das allgemeine nicht hypothetische Verb hiesse dementsprechend „sorbieren“.

Die verschiedenen Hypothesen, die man gelegentlich aufgestellt hat, werden jetzt einzeln eingehend betrachtet und ihre Unzulänglichkeit auf theoretischem Wege dargetan. Der zweite Teil der Arbeit wird dann die experimentelle Widerlegung und die Begründung des oben formulierten Resultates bringen.

Hypothese chemischer Verbindungen.

Die Annahme chemischer Verbindung zwischen dem sorbierenden Agens und der sorbierten Substanz wird noch immer zuweilen angewandt[1]. Sie wird aber allgemein als Erklärung für diese Phenomen verworfen. Ihre Ungültigkeit lässt sich durch die Phasenregel beweisen. Denn notwendigerweise muss der Druck des Gases (oder Konzentration der Lösung) konstant bleiben, unabhängig davon, wieviel von dem sorbierenden Stoffe in Verbindung eingegangen ist — sobald nur überhaupt ein Teil des letztern so chemisch verbunden wird —, und bis er vollständig in die chemische Verbindung umgesetzt ist.

Nun ist es eben ein charakteristisches Merkmal aller Sorptionswirkungen, dass eine kleine Veränderung im Betrag der sorbierten Substanz immer von einer entsprechenden Änderung in der Konzentration

[1] B. Moore und Roaf, Experimente mit Chloroform und Serum. Proc. Roy. Soc. **23, 382 (1904); 77, 86** (1906). W. Vaubel, Journ. f. prakt. Chemie **74,** 232 **(1906)**.

des Gases, resp. Lösung begleitet ist[1]). Selbst wenn sich die Phasenregel für Kolloide als nicht streng gültig erweisen sollte, muss sich immerhin die Folgerung annähernd erfüllen.

Hypothese fester, resp. starrer Lösung.

Es hat sich als unmöglich herausgestellt, Sorption unter das Gebiet fester Lösungen zu bringen, solange man annimmt, dass die sorbierte Substanz ganz und homogen in dem festen Agens aufgelöst ist. Denn es ist genügend begründet, dass die Konzentration der sorbierten Substanz dem Gasdruck, resp. der Konzentration der Lösung proportional wächst, wenn nur letzterer mit einem Bruchexponent in der Grössenordnung 0·6 versehen ist. Aus der Gleichgewichtslehre aber folgt mit Sicherheit, dass, wenn diese sorbierte Substanz im Zustand fester Lösung sich befindet, dieser Bruchexponent das Verhältnis zwischen dem Molekulargewicht der sorbierten Substanz und ihrem Molekulargewicht als Gas darstellt.

Dies führt zu unmöglichen Schlüssen, da in vielen Fällen es notwendig wäre, absurde Molekulargewichte anzunehmen, z. B. bei Wasserstoff in Kohle, hier würde das für den Wasserstoff bedingte Molekulargewicht nur zwei Drittel seines Atomgewichtes betragen! Ferner würden die auf diese Weise für die sorbierte Substanz gewonnenen bruchteiligen Molekulargewichte gewöhnlich von dem gelösten Betrage unabhängig sein, was nicht mit den thermodynamisch sichern Gesetzen der Massenwirkung in Einklang zu bringen wäre. Also ist diese Hypothese unhaltbar, und sind Sorptionen aus der Kategorie wahrer fester Lösungen auszuschliessen.

Hypothese gehemmter Diffusion.

Man muss also die Hypothese fester Lösung mindestens umformen. Die ursprüngliche Form genügte den Gleichgewichtsgesetzen nicht, und daher mussten die Anhänger dieser Hypothese, um überhaupt die Ansicht, dass die gesamte sorbierte Substanz in Form wahrer Lösung vorhanden ist, aufrecht zu erhalten, erklären, dass wahre Gleichgewichte nicht erreicht waren. Auf diese Art versuchte Zacharias[2]) der Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen. Travers[3]) hat, wenigstens in seinen ersten Abhandlungen, diese Erklärung begünstigt und hat darauf aufmerksam gemacht, dass sie auf alle Fälle anwendbar sein dürfte. Zacharias

[1]) Für die allgemeinen Formeln siehe Davis, loc. cit. und McBain, Journ. Chem. Soc. **91**, 1683 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 468 (1902).

[3]) Proc. Roy. Soc. **78 A**, 20 (1907); **79 A**, 204 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 241 (1907).

erklärt nämlich, dass die Diffusion in einem festen, resp. starren[1]) Stoffe langsam und schwierig ist, und daher ein praktisch stationärer Zustand teilweiser Sättigung durch Verstopfung der Diffusionssäule hervorgebracht sein dürfte, so dass in der Nähe der Oberfläche die Lösung gesättigt wäre, und die Konzentration nach dem Innern sehr schnell abnähme.

Um sein Resultat zu erreichen, hat aber Zacharias die ad hoc Annahme gemacht, dass der Diffusionskoeffizient von der Konzentration der diffundierenden Substanz, und dass diese Variation der Permeabilität von der Natur sämtlicher beteiligter Substanzen abhänge. Diese Hypothese, die er algebraisch ausgedrückt hat, führt z. B. zum Resultat, dass es viermal schwieriger sein müsse, für ein gegebenes Quantum Wasserstoff in Kohle hineinzudiffundieren, als für ein halb so grosses Quantum[2]).

Zacharias hat nicht weiter danach geforscht, ob diese seine Annahme wirklich etwas mit der Frage zu tun hat. Tatsächlich ist dies nicht der Fall; denn selbst wenn sie richtig wäre, würde sie nur die Anfangszustände der Diffusion, aber nicht das Gleichgewicht beeinflussen. Doch soll jetzt gezeigt werden, dass allgemein entweder die wahren Gleichgewichte oder ihnen direkt proportionale Werte gemessen worden sind.

Da die Annahme gehemmter Diffusion plausibel, ja in vielen Fällen für einen Teil der gesamten Sorption wahrscheinlich ist, will ich hier die Resultate besprechen, von der meiner Ansicht nach einzig möglichen Methode, nämlich der Anwendung strenger Analyse. Der benutzte Beweis gründet sich auf die bekannten Diffusionsgesetze und auf die Thermodynamik; und das Resultat erscheint entscheidend zu sein und widerlegt alle Hypothesen, die die gesamte Sorption als unvollständige Diffusion auffassen wollen.

Das Ficksche[3]) Diffusionsgesetz besagt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit durch einen beliebigen Querschnitt dem Konzentrationsunterschiede an beiden Seiten einer Oberfläche proportional ist. Es hat sich für Lösungen gut bestätigt. Obgleich keine experimentellen Messungen über die Diffusionsgeschwindigkeit in festen Stoffen vorliegen, muss man es a priori für wenigstens annähernd richtig ansehen, insbesondere, wenn man amorphe feste Substanzen für unterkühlte Flüssigkeiten ansieht.

Das Diffusionsgesetz ist identisch mit dem Gesetz der Wärmeleitung oder der Elektrizitätsleitung. Es ist:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{\partial C}{\partial t}, \qquad (1)$$

[1]) Travers betont, dass man hier mit nichtkristallisierten Substanzen zu tun hat.

[2]) Für meine direkte experimentelle Widerlegung siehe S. 493.

[3]) Pogg. Ann. 94, 59 (1855).

worin C die Konzentration, $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ sein zweiter Differentialquotient nach der Entfernung, $\frac{\partial C}{\partial t}$ sein Differentialkoeffizient nach der Zeit, und k der Diffusionskoeffizient ist.

Indem man die Gleichung für besondere Fälle integriert, kann man nicht nur die Konzentration in irgend einem gegebenen Punkt zu einer beliebigen Zeit, sondern auch den Gesamtbetrag der Diffusion, die in irgend einem Punkt bis zu irgend einer beliebigen Zeit geschehen ist, ausrechnen.

Z. B. mag der einfachste Fall herausgenommen werden, um die benutzten Prozesse und Annahmen zu illustrieren. Nehmen wir an, der feste Stoff habe die Form einer Platte von zwei unendlich grossen parallelen Ebenen begrenzt, und dass sie einem Gas (resp. Lösung) unter konstantem Druck (resp. Konzentration) c ausgesetzt sei. Ihre Dicke mag d sein. Wenn man die x-Achse senkrecht auf die begrenzten Ebenen und mit dem Ursprung in einer von ihnen wählt, hat man die Grenzbedingungen:

$$C = c \quad \text{wenn} \quad x = 0, \tag{2}$$
$$C = c \quad \text{„} \quad x = d, \tag{3}$$
$$C = 0 \quad \text{„} \quad t = 0, \tag{4}$$

wo t die Zeit darstellt.

Die Lösung kann man aus einer Serie von Gliedern der Form:

$$e^{\frac{-k m^2 \pi^2}{d^2} t} . \sin \frac{m \pi x}{d} \tag{5}$$

plus der Anfangskonstante c aufbauen, worin m eine beliebige ganze Zahl ist. So werden (1), (2) und (3) befriedigt. Also:

$$C - c = \sum_{m=1}^{m=\infty} A_m . \sin \frac{m \pi x}{d} \cdot e^{\frac{-k m^2 \pi^2}{d^2} t} \tag{6}$$

ist die allgemeine Lösung.

Die Konstanten t werden durch Einführung der Anfangsbedingungen bestimmt. Für $t = 0$ wird (6):

$$-c = \sum_{m=1}^{m=\infty} A_m . \sin \frac{m \pi x}{d} . \tag{7}$$

Unter Anwendung der gewöhnlichen Fourierschen Methode, nämlich die beiden Seiten mit $\sin \frac{m \pi x}{d}$ zu multiplizieren und zwischen 0 und d zu integrieren, erhält man:

$$A_m = \frac{2cd}{m\pi}(\cos m\pi - 1)$$

oder:

$$A_2 = A_4 = A_6 \ldots\ldots = 0,$$

$$A_1 = \frac{-4cd}{\pi}, \quad A_3 = \frac{-4cd}{3\pi}, \quad \text{usw.}$$

Daher ist die allgemeine Lösung:

$$C = c\left\{1 - \frac{4}{\pi}\left(e^{\frac{-k\pi^2}{d^2}t} . \sin\frac{\pi x}{d} + {}^1/_3 e^{\frac{-9k\pi^2}{d^2}t} . \sin\frac{3\pi x}{d} + {}^1/_5 e^{\frac{-25k\pi^2}{d^2}t} . \sin\frac{5\pi x}{d} + \ldots\ldots\right)\right\}. \quad (8)$$

Diese gibt die Konzentration an in einem beliebigen Punkte nach beliebiger Zeit.

Um weiter den Gesamtbetrag von gelöster Substanz Q zu berechnen, der durch die Oberflächeneinheit einer beliebigen Ebene (parallel den begrenzenden Ebenen) bis zu einer beliebigen Zeit t hindurchgeht, rechnet man:

$$Q = -k\int_0^t \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dt,$$

$$Q = \frac{4cd}{\pi^2}\left\{\left(1 - e^{\frac{-k\pi^2}{d^2}t}\right)\cos\frac{\pi x}{d} + {}^1/_9\left(1 - e^{\frac{-9k\pi^2}{d^2}t}\right)\cos\frac{3\pi x}{d} + \cdots\right\} \quad (9)$$

Daher ist der Gesamtbetrag der gelösten Substanz, der von jedem qcm der Oberflächen der Platte aufgenommen ist, durch die Endgleichung $x = 0$ dargestellt:

$$Q = \frac{4cd}{\pi^2}\left\{\frac{\pi^2}{8} - \left(e^{\frac{-k\pi^2}{d^2}t} + {}^1/_9 e^{\frac{-9k\pi^2}{d^2}t} + {}^1/_{25} e^{\frac{-25k\pi^2}{d^2}t}\right) + \cdots\right\} \quad (10)$$

Die Eigenschaften dieser Gleichung kann man am besten an der Hand der graphischen Darstellung in der Fig. 2 übersehen. Die Ordinaten stellen den Betrag der Absorption, Q und die Abszisse t die Dauer des Versuches dar. Zwei Kurven sind gezeichnet, um die Fälle darzustellen, wo c die endgültige Konzentration $= 1$ (resp. 2) ist. Die Werte von $c = 1$ und $c = 2$ sind die horizontalen Linien, denen sich die zwei Kurven asymptotisch nähern. Die Kurven sind korrekt gezeichnet für:

$$d = 2, \quad k = 1.$$

Weiter bedürfen wir für die Besprechung den Differentialkoeffizienten der Gesamtdiffusion nach der Zeit. Also ist die Neigung der

Diffusionskurve in irgendeinem Punkt, d. h. die Diffusionsgeschwindigkeit zu einer beliebigen Zeit t:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{4kc}{d}\left\{e^{\frac{-k\pi^2}{d^2}t} + e^{\frac{-9k\pi^2}{d^2}t} + e^{\frac{-25k\pi^2}{d^2}t} + \cdots\right\} \tag{11}$$

Dann ist die Krümmung der Kurve, d. h. der Abfall der Geschwindigkeit in irgendeiner Zeit t:

$$\frac{d^2Q}{dt^2} = \frac{-4k^2c\pi}{d^3}\left\{e^{\frac{-k\pi^2}{d^2}t} + 9e^{\frac{-9k\pi^2}{d^2}t} + 25e^{\frac{-25k\pi^2}{d^2}t} + \cdots\right\} \tag{12}$$

Diese Gleichungen hatten für unsern Zweck drei wichtige Eigenschaften:

a. Die Form der Kurve ist von dem Werte der Diffusionskonstante k und auch von der Dichte d der Kohlenplatte unabhängig. Mathematisch folgt dieses, da d^2 und k in der Gleichung immer direkt mit t zusammen vorkommen.

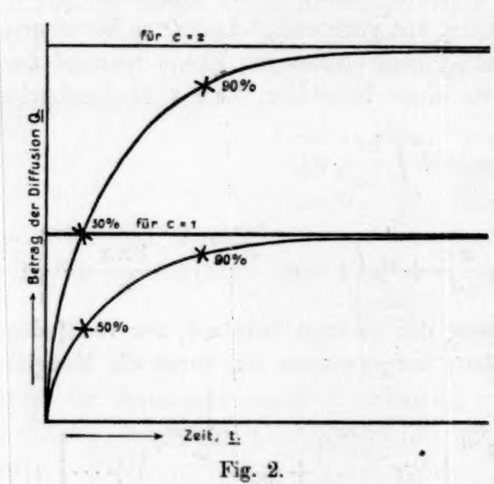


Fig. 2.

b. Sehr wichtig ist die Folgerung, die man in bezug auf Versuche unter verschiedenen Anfangsgasdrucken (resp. Lösungskonzentration) machen kann: Auf dem Diagramm stellen die zwei Kurven zwei solche Versuche dar; in dem einen Falle ist der Gasdruck c doppelt so gross als in dem andern. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass die zwei Kurven in der allgemeinen Form identisch sind. Insbesondere liegt jeder Punkt an der obern Kurve genau doppelt so hoch, als der entsprechende an der untern Kurve. Z. B. an jeder Kurve sind zwei Kreuze vermerkt, die Diffusionsbeträge gleich 50% (resp. 90%) des schliesslichen Gesamtbetrages in jedem Falle darstellen. Wie man sieht, werden beide von diesen relativen Beträgen in identischen Zeitabschnitten für die beiden Kurven erreicht, obgleich in dem einen Falle der Gesamtbetrag von dem aufgenommenen Gase doppelt so gross als in dem andern war.

Also umgekehrt will ich betonen, dass, wenn man jedem Versuche mit nur verschiedenen Anfangskonzentrationen dieselbe Zeit gibt, der

Gesamtbetrag der Diffusion in den verschiedensten Fällen genau den schliesslichen, wahren Gleichgewichtskonzentrationen proportional sein muss, ganz unabhängig davon, wie ungleich letztere sein mögen.

Nun war die Hypothese von gehemmter Diffusion ad hoc aufgestellt, um gerade der Notwendigkeit von der Unterwerfung unter Gleichgewichtsgesetze aus dem Wege zu gehen. Also ist klar, dass diese Hypothese illusorisch ist. Selbstverständlich schliesst dieses nicht aus, dass ein Bruchteil der sorbierten Substanz in fester Lösung nach meiner Theorie existiert; in dem Falle kann die Diffusion vollständig oder unvollständig sein.

c. Man könnte leicht geneigt sein, hier den falschen Schluss zu ziehen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit erst dann sehr merklich abnimmt, wenn schon ein grosser Teil der möglichen Gesamtdiffusion zu Ende ist. So käme man zu dem Resultate, dass von einer gehemmten Diffusion keine Rede mehr sein könnte. Aber dies ist nicht der Fall, wie aus der Betrachtung der quantitativen Gleichungen (11) und (12) hervorgeht. Diese lehren, dass die Diffusion immer im Anfange unendlich rasch verläuft, aber zugleich nimmt sie zuerst unendlich rasch, aber dann stetig und asymptotisch ab, bis die ganze mögliche Diffusion stattgefunden hat[1]).

Zuerst scheint hier kein Anhaltspunkt für die allgemeine Übersicht vorzuliegen. Zum grossen Glück aber wird ein solcher durch den Umstand gegeben, dass, sobald der relative Betrag der schon stattgefundenen Diffusion ein erheblicher Bruchteil des schliesslichen Betrages geworden ist, die sämtlichen Glieder der unendlichen Serie (9) mit Ausnahme des ersten verschwinden. Dann erhalten wir ganz allgemein die einfache Gleichung:

$$t = A \,.\, \log \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{100}{100 - Q}, \qquad (13)$$

worin A eine empirische Konstante ist, die für ein gegebenes Muster von Kohle und für eine gegebene Art Gas bestimmt ist, und Q der Betrag der stattgefundenen Diffusion, ausgedrückt in Prozenten des schliesslichen Gesamtbetrages.

Diese Gleichung ist aber nichts anderes als die Gleichung einer

[1]) Dies liefert die Erklärung dafür, dass selbst im Falle eines fast verschwindend kleinen Diffusionskoeffizienten die kürzeste Berührung mit einer Lösung (resp. Gase) genügt, damit ein fester Körper eine merkliche Menge gelöster in sich aufnimmt. Ebenso ersieht man, dass ein unbegrenzt lange fortgesetztes Auswaschen erforderlich ist, um diese Verunreinigung aus dem festen Körper wieder vollständig zu entfernen.

Reaktion erster Ordnung. Also kann man den Verlauf einer Diffusion wie folgt beschreiben: zuerst geht ein kleiner Betrag unendlich rasch vor sich, um sich dann allmählich dem Verlauf einer monomolekularen Reaktion zu nähern. Wenn Q mehr als $50\,\%$ ist, beträgt der durch die Vernachlässigung der zweiten und darauffolgenden Glieder verursachte Fehler höchstens $0{\cdot}1\,\%$, und wenn $Q = 40\,\%$ beträgt, ist er geringer als $1\,\%$. Für niedrigere prozentische Beträge wird die vereinfachte Formel rasch ganz ungenau.

Um in einem gegebenen Versuche zu beurteilen, ob die Diffusion schon nahe an das Gleichgewicht gekommen war, muss man die Endstadien auf ihren etwaigen monomolekularen Verlauf prüfen. Z. B. könnte man das letzte Drittel der stattgefundenen Diffusion in vier gleiche Teile teilen. Wenn die monomolekulare Formel gilt, braucht der dritte dieser vier Teile dieselbe Zeit für seinen Verlauf wie die beiden ersten. Ferner würde die noch zu erledigende Diffusion in gleichen Zeitintervallen auf die Hälfte ihres Betrages herabfallen; dann wäre die Diffusion tatsächlich ans Gleichgewicht gelangt. Wenn diese Bedingung nicht gilt, so kann man sicher sein, dass die beobachtete Diffusion eine sehr unvollendete und weit vom Gleichgewicht entfernte war. Dieser Fall wird wohl eintreffen, wenn die Diffusionskonstante sehr klein ist.

Die eben besprochenen drei Eigenschaften der Diffusionskurve sind nicht auf den einfachen Fall beschränkt, dass eine massive, von zwei unendlichen Ebenen begrenzte Kohlenplatte benutzt wird. Vielmehr gelten sie ganz allgemein, wie man bei Durchsicht der angewandten mathematischen Prozesse in dem oben entwickelten Beispiele sehen kann.

Insbesondere ist b streng gültig, wie aus dem Umstande folgt, dass die Anfangskonzentration c in der Gleichung lediglich ausserhalb der Klammer vorkommt.

Aber dies bedeutet, dass die Menge der in einer gegebenen Zeit von der Kohle aufgelösten Substanz ein bestimmter, konstanter Bruchteil der schliesslichen Gleichgewichtskonzentration ist, unabhängig davon, wie gross oder wie klein die Konzentration des in Berührung mit der Kohle befindlichen Gases (resp. Lösung) sein mag. Es folgt notwendigerweise daraus, dass man die thermodynamischen Gleichgewichtsgesetze auf alle solche in gleichen Zeiträumen ausgeführten Versuche anwenden kann; mag die Diffusion fertig sein oder nicht. Die Adsorptionsliteratur enthält bis jetzt fast keine Versuche, die nicht hierher gehören. Daher macht dieser Beweis von der Anwendbarkeit der Thermodynamik die Hypothese der gehemmten Diffusion als Erklärung der Sorption unhaltbar.

In bezug auf wirkliche Experimente ist zweierlei zu bemerken: Erstens bleibt der Gasdruck (resp. Konzentration der Lösung) während des Versuches nicht ganz konstant. Die Abweichung ist meistens relativ klein, und für einen bestimmten Fall lässt sich die Korrektion leicht anbringen. Zweitens entsprechen verschiedene Proben von Kohle verschiedenen, mathematischen Gleichungen; aber wie oben erwähnt, werden die verschiedenen Formeln schon praktisch identisch (Gleichung 13), wenn die Diffusion zur Hälfte vollendet ist.

Die Hypothese von Konzentration an der Oberfläche.

Die Hypothese, dass Sorption aus einer Kondensation der adsorbierten Substanz an oder in der Oberfläche des sorbierenden Agens besteht, hat Freundlich[1]) stark vertreten. Man erwartet aus thermodynamischen Gründen, dass eine solche Adsorption an der Oberfläche jedesmal eintreten wird, wenn die adsorbierte Substanz die Oberflächenspannung und daher die freie Oberflächenenergie des Systems erniedrigen würde. Den Betrag dieser Adsorption hätte man quantitativ berechnen können; aber leider liegen keine Daten vor, selbst über die Grössenordnung dieser Oberflächenspannungen (festflüssig und festgasförmig) noch über den Einfluss von Zutaten auf ihre Beträge.

Ich kann keine theoretischen Gründe anführen für die Unzulänglichkeit dieser Hypothese als zureichende Erklärung der Sorption. Die Gegenbeweise sind lediglich experimentell. Offenbar muss Kondensation auf der Oberfläche stattfinden, aber es ist deshalb nicht notwendig, dass es der in „Adsorptionswirkungen" hineinspielende Hauptfaktor ist; denn in den einzigen untersuchten Fällen (Davis, loc. cit. und in der vorliegenden Mitteilung) wird diese wahre Adsorption von einer beträchtlichen Absorption begleitet. Freundlich hat in einer spätern Abhandlung[2]) seine frühere Ansicht aufgegeben und hat sich der hier vertretenen Theorie angeschlossen.

Experimentelles.

Es hat sich als möglich erwiesen, einen schlagenden, experimentellen Beweis zu bekommen, dass der Mechanismus der Sorption von Wasserstoff durch Kohle zweifacher Natur ist; denn einige Minuten genügen, um vollständiges Gleichgewicht zwischen dem Gase und der Oberfläche der Kohle (Adsorption) zu erreichen; während Diffusion in das Innere der Kohle (feste Lösung) bei der Temperatur von flüssiger Luft wenigstens einen halben Tag braucht.

---

[1]) Loc. cit.; cf. W. C. M. Lewis, Phil. Mag. **15**, 499 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 254 (1907).

Also kann man eine Probe Kohle mit Wasserstoff in Form fester Lösung schwer beladen und zu gleicher Zeit die Oberfläche fast ganz von adsorbiertem Wasserstoff befreien. Dies erreichte man, wenn man die durch lange Berührung mit Wasserstoff bei konstanter Temperatur gesättigte Kohle plötzlich einem Vakuum aussetzte. Diese Kohle nahm, nachdem sie jetzt einem niedrigen Wasserstoffdruck ausgesetzt und von allen äusserlichen Einflüssen isoliert war, zuerst Wasserstoff auf (Adsorption), obgleich sie schon übersättigt war (d. h. in bezug auf die feste Lösung) und gab ihn dann wieder in noch grösserer Quantität ab, bis das schliessliche Gleichgewicht eingetreten war. Daher fiel das Manometer wenige Minuten ab und stieg dann auf einen höhern Punkt als am Anfang. (Vgl. Tabelle 8.)

In dem umgekehrten Falle, wo das Innere frei von Wasserstoff war, aber die Oberfläche durch kurzes Aussetzen einem hohen Gasdruck übersättigt war, wurde Wasserstoff zuerst abgegeben und dann wieder durch Diffusion in die Kohle aufgenommen. Hierbei stieg das Manometer einige Minuten und fiel dann viele Stunden lang auf einen niedrigern Wert als vorher herab. (Vgl. Tabellen 2 und 7.)

Dieses Verhalten kann an der Hand der ersten Figur, S. 472 erläutert werden. Im zweiten Falle z. B. ist die Kohle wie in I ganz ohne Wasserstoff, dann wird sie durch das kurze Aussetzen einem hohen Gasdruck oberflächlich mit Gas beladen wie in II; hierauf gab sie, als der Gasdruck plötzlich verringert wurde, einen Teil von dem an der Oberfläche angehäuften Gase ab. Doch entsprach der noch niedrigere Enddruck dem Gleichgewichtszustand wie in III.

Die vorliegende experimentelle Untersuchung besteht in der Hauptsache aus der Modifikation dieser zwei typischen Versuche und umfasst auch verschiedene Kontrollversuche. Die Resultate bestätigen die hier vertretene Theorie aufs beste.

Die Versuche wurden in einem Apparat ausgeführt, der mit dem von Travers[1]) identisch ist. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einer mit Kohle gefüllten Kugel, die durch eine Kapillarröhre mit einem Quecksilbermanometer verbunden ist. Ein bischen Glaswolle verhinderte das Hinaufsteigen der Kohle in die Kapillarröhre. Verschiedene, weitere Vorrichtungen waren vorgesehen, um genau abgemessene Quantitäten von Gas mittels einer Töplerschen Pumpe hineinzuführen (resp. herauszunehmen). Die Kohle wurde praktisch vollständig von Gas befreit durch Auspumpen bei einer Temperatur von 440° (kochendem Schwefel); aber sehr langes fortgesetztes Auspumpen ist notwendig, um

[1]) Proc. Roy. Soc. 78 A 9 (1906), wo auch eine Figur zu finden ist.

ein hohes Vakuum in Gegenwart von Kohle zu erhalten. Während der Versuche war die Kugel in ein Wasserbad oder gewöhnlich in flüssige Luft getaucht.

Das Quecksilbermanometer wurde mittels eines an einem festen, permanent eingesetzten Träger montierten Teleskopes abgelesen. Das Okular war mit einer Mikrometerablesevorrichtung von Hilger versehen, auf der 110 Einteilungen 1 mm entsprechen. In den folgenden Tabellen werden diese Resultate in Mikrometerskaleneinteilungen als Hundertstelmillimeter angegeben, da dieses die qualitative Seite der Versuche nicht beeinflusst. Das Gas wurde in einer „konstanter Druck" Gasbürette gemessen, die mit einem Wassermantel umgeben war. Der aus Salzsäure und Zink hergestellte Wasserstoff wurde durch Phosphorpentoxyd getrocknet und in Röhren über Quecksilber gesammelt.

Eine grosse Menge Kokosnusskohle wurde hergestellt durch Erhitzen des weissen Fleisches der Kokosnuss in einem Muffelofen mehrere Stunden lang eben unter Rotglut, bis sich kein Rauch mehr entwickelte. Dann wurde die Temperatur auf eine dunkel Glühhitze ungefähr 30 Sekunden lang erhöht, aber es entwickelten sich keine Gase mehr. Nur Kohle aus dem Innern dieser Masse[1]) wurde angewandt. Sie wurde vor dem Wägen bei 160° getrocknet.

Man bekommt einen Begriff von der Qualität der angewandten Kokosnusskohle aus dem Betrag des von ihr sorbierten Gases. Z. B. war in einem Versuche 2·65 g Kohle und 63·15 ccm (korr.) Wasserstoff unter 10·0 mm Quecksilberdruck im Apparat vorhanden. Da das Volumen des toten Raumes in den Verbindungen und Kapillarröhren 1·79 ccm betrug und dasjenige der in die flüssige Luft eingetauchten Kugel 18·44 ccm, war der Betrag von nicht sorbiertem Gas 0·82 ccm (korr.). Daher hatten die 2·65 g Kohle 62·33 ccm (korr.) Wasserstoff oder 5·607 mg sorbiert; d. h. 0·21 % von dem eigenen Gewicht. Dieser Betrag ist mehr als dreimal so gross als der von Travers erhaltene, dessen Kohle bei einem wenig höhern Druck einen Betrag von 0·065 % bei 12 mm sorbierte.

In der Berechnung wurden die Resultate nicht für Änderungen in dem Volumen der Kugel oder der Kohle und auch nicht für die Abweichung des Wasserstoffes von dem Gas korrigiert. Dies beeinflusst die gegenwärtige Untersuchung nicht, da sie hauptsächlich mit relativen und nicht mit absoluten Messungen zu tun hat.

---

[1]) Davis, loc. cit. 1678 u. 1682 hatte eine Probe dieser Kohle für seine Versuche angewandt. Man bemerkt, dass sie in meinen Versuchen Wasserstoff stark sorbierte, während Davis gezeigt hat, dass sie relativ wenig Jod aus der Lösung sorbierte.

Die Zeitdauer bis zur Sättigung.

Die für vollendetes Gleichgewicht zwischen Kohle und Wasserstoff bei einem bestimmten Drucke verlangte Zeit, war bei niedrigen Temperaturen nicht genau messbar, weil die Temperatur der flüssigen Luft, die die Kugel umgab, nicht konstant blieb. Die Temperaturzunahme geschieht sehr langsam, wie schon Travers[1]) bemerkt hat; aber ungefähr nach 12 Stunden fängt sie an, die durch die langsam verlaufende Absorption des Gases verursachte Druckabnahme zu kompensieren. Daher fing in allen Fällen der Druck nach 10 oder 12 Stunden an zu steigen, wegen der Gasentwicklung aus der Kohle mit steigender Temperatur. Die folgenden zwei Versuche zeigen die Sorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff. In beiden Fällen war das Gas bei Zimmertemperatur in den Apparat eingeführt, und dann wurde die Kugel in die flüssige Luft hineingetaucht.

Tabelle 1.

Zeit	Temperatur	Druck I	Druck II
0 Minuten	Zimmertemperatur	600 mm	1500 mm
0 „	Flüssige Luft	—	—
2 „	„	1·57 „	20·41 „
4 „	„	1·47 „	19·80 „
6 „	„	1·39 „	19·44 „
8 „	„	1·33 „	19·32 „
11 „	„	1·22 „	19·15 „
40 „	„	1·20 „	18·72 „
2 ½ „	„	1·12 „	18·35 „
9 „	„	0·94 „	— „
nach 1 Tag	„	1·00 „	19·70 „

Die Versuche zeigen die enorme Geschwindigkeit, mit der die Hauptmenge des Gases aufgenommen wurde (hauptsächlich Adsorption), und ferner, dass die Absorption von Gas sich über wenigstens 12 Stunden erstreckt — eine Tatsache, die man nicht den Temperaturänderungen zuschreiben kann. Man wird bemerken, dass die Kohle vorhin in Berührung mit dem Gas bei Zimmertemperatur unter hundertfachem Druck gewesen war, dass aber dieses die langsame Diffusion nicht verhinderte. (Vgl. S. 493.)

Übersättigte Oberfläche — leeres Innere.

Diese Versuche wurden zwölfmal mit ganz übereinstimmenden Resultaten ausgeführt. In jedem Versuch wurde die von Gas befreite Kohle wenigstens eine Stunde vorher in flüssiger Luft gekühlt.

---

[1]) Loc. cit. S. 14.

Eine gemessene Menge Wasserstoff wurde dann eingeführt und nach einigen Minuten eine gemessene Menge herausgenommen.

Tabelle 2.

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
hineingelassen 77·55 ccm (korr.) H_2	0—1½ Min.	49 mm	—
herausgelassen 39·28 ccm (korr.)	4½—14 „	—	—
	16½ „	8·23 „	—
	18½ „	8·35 „	+ 0·12 mm
	20½ „	8·47 „	+ 0·24 „
	25½ „	8·50 „	+ 0·27 „
	31 „	8·48 „	+ 0·25 „
	42 „	8·46 „	+ 0·23 „
	70 „	8·42 „	+ 0·19 „
	138 „	8·41 „	+ 0·18 „
	19 Stunden	10·14 „	+ 1·91 „

Tabelle 3.

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
hineingelassen 71·20 ccm (korr.)	0—½ Min.	—	—
herausgelassen 26·13 ccm (korr.)	3—11¼ „	—	—
	13 „	8·70 mm	—
	14½ „	8·78 „	+ 0·08 mm
	16 „	8·80 „	+ 0·10 „
	18 „	8·82 „	+ 0·12 „
	20 „	8·75 „	+ 0·05 „
	27 „	8·64 „	— 0·06 „
	42 „	8·56 „	— 0·14 „
	105 „	8·43 „	— 0·27 „
	285 „	8·38 „	— 0·32 „
	22 Stunden	9·72 „	+ 1·02 „

Tabelle 4.

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
hineingelassen 71·59 ccm (korr.)	0— 1 Min.	29 mm	—
herausgelassen 28·40 ccm (korr.)	4—14 „	—	—
	15½ „	7·51 „	—
	17½ „	7·57 „	+ 0·06 mm
	19½ „	7·59 „	+ 0·08 „
	21½ „	7·61 „	+ 0·10 „
	23½ „	7·60 „	+ 0·09 „
	25½ „	7·58 „	+ 0·07 „
	27½ „	7·57 „	+ 0·06 „
	50 „	7·47 „	— 0·04 „
	5 Stunden	7·20 „	— 0·31 „
	18 „	7·28 „	— 0·23 „

Die Tabellen zeigen, dass die anfängliche Druckzunahme in den ersten Minuten nach der Herausnahme des Gases und die Stunden lang darauffolgende Druckzunahme reell sind.

Bevor man ihre Bedeutung diskutiert, dürfte es von Vorteil sein, auf die Bedingungen aufmerksam zu machen, die die Effekte verdecken können. Es ist klar, dass die Diffusion ins Innere sofort nach der Berührung des Gases mit der Kohle eintreten muss, und dass sie am Anfang am schnellsten sein muss; denn die Diffusion ist nicht nur nach den Diffusionsgesetzen zuerst am schnellsten, sondern auch der Gasdruck ist anfangs viel grösser als nach der Herausnahme eines Bruchteiles des Gases nach den ersten Minuten. Also wenn man den anfänglich hohen Druck zulange einwirken lässt, oder wenn nicht genügend Gas ausgepumpt wird, um eine sehr merkliche Druckänderung zu bewirken, oder wenn ferner das Gas zu langsam herausgenommen wird, so wird die Haupterscheinung nur die stetige durch die Absorption des Wasserstoffes von der Kohle verursachte Druckabnahme sein. Dies wird in den folgenden Tabellen illustriert.

Tabelle 5.

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
hineingelassen 77·55 ccm (korr.)	0—1 Min.	48 mm	—
herausgelassen 24·76 ccm (korr.)	2—6 „	—	—
	7½ „	15·53 „	—
	9½ „	15·56 „	+ 0·03 mm
	11½ „	15·50 „	— 0·03 „
	13½ „	15·40 „	— 0·13 „
	17½ „	15·26 „	— 0·27 „
	21½ „	15·15 „	— 0·38 „
	26½ „	15·06 „	— 0·47 „
	39 „	14·83 „	— 0·70 „
	83 „	14·43 „	— 1·10 „
	6½ Stdn.	13·61 „	— 1·92 „
	21 „	14·62 „	— 0·91 „

Tabelle 6.

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
hineingelassen 71·20 ccm (korr.)	0—½ Min.	29 mm	—
herausgelassen 12·49 ccm (korr.)	3½—5¼ „	—	—
	7 „	18·48 „	—
	9 „	18·33 „	— 0·15 mm
	11 „	18·11 „	— 0·37 „
	16½ „	17·78 „	— 0·70 „
	22 „	17·46 „	— 1·02 „
	37½ „	17·21 „	— 1·27 „
	54½ „	16·66 „	— 1·82 „

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
	95 Min.	16·25 mm	— 2·22 mm
	212 „	15·85 „	— 2·63 „
	275 „	15·72 „	— 2·76 „
	6 Stunden	15·75 „	— 2·73 „
	19 „	15·98 „	— 2·50 „
	23 „	16·09 „	— 2·39 „

Tabelle 7.

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
hineingelassen 75·52 ccm (korr.)	0—1 Min.	—	—
	3 „	31·0 mm	—
	4 „	29·7 „	— 1·3 mm
	4—4½ „	—	—
	5½ „	25·18 „	—
	7½ „	25·05 „	— 0·13 „
	9 „	24·61 „	— 0·57 „
	13 „	24·17 „	— 1·01 „
	18½ „	23·76 „	— 1·42 „
	33½ „	22·84 „	— 2·34 „
	73 „	21·52 „	— 3·66 „
	117 „	20·74 „	— 4·44 „
	4 Stunden	20·56 „	— 4·62 „
	7 „	19·93 „	— 5·25 „
	8 „	19·20 „	— 5·98 „
	8¼ „	19·09 „	— 6·09 „
	10½ „	18·98 „	— 6·20 „
	12½ „	19·01 „	— 6·17 „
	28½ „	20·43 „	— 4·75 „
	45 „	24·01 „	— 1·17 „

Die Bedeutung dieser Druckveränderung bedarf genauer Besprechung; denn auf den ersten Anblick scheint sie sehr gering zu sein. Z. B. in Tabelle 7 ist der höchste beobachtete Druck 25·2 mm in der 5½. Min. und der niedrigste 19·0 in der 11½. Stunde. Aus dem höhern Druck folgt, dass von dem gesamten 69·83 ccm (korr.) Wasserstoff im Apparat 66·97 ccm (korr.) von der Kohle aufgenommen worden war und bei dem niedrigsten Drucke 67·70 ccm (korr.); d. h. der Unterschied beträgt 0·73 ccm oder nur wenig mehr als 1%.

Aber auf diese kleinen Druckschwankungen gründe ich meine Theorie von dem Wesen der Sorption. Denn der höchste Druck in der 5½. Min. war noch kleiner als derjenige, welcher dem auf der Kohlenoberfläche kondensierten Gase entsprach; doch zwölf Stunden darauf wurde ein viel niedrigerer Druck erreicht, ein Druck, der dann tatsächlich dem mit ihm im Gleichgewichte befindlichen kondensierten

Gase entsprach. Also ist ein bedeutender Betrag von Wasserstoff von der Oberfläche fort ins Innere gewandert.

Den Betrag dieses gewanderten Wasserstoffes kann man wenigstens annähernd ausrechnen. Die Rechnung mag auf der Annahme gegründet sein, dass sich zu Anfang das ganze Gas auf der Oberfläche befindet und dass erst nach vielen Stunden die innere feste Lösung ihre normale Konzentration erreicht.

Der Druck in der $5^1/_2$. Min. (siehe Tabelle 7) muss für die Rechnung genommen werden; er wäre höher und richtiger, wenn die Kohle anfangs möglichst kurz dem Gase ausgesetzt, dann möglichst wenig Gas entfernt und sofort die Druckablesung genommen wäre. Ebenfalls bedarf der spätere minimale Druck zweier Korrektionen. Erstens ist wegen der Verdunstung der flüssigen Luft die Temperatur etwas gestiegen, was durch blinde Versuche genau zu ermitteln ist, und zweitens ist aus dem Gasraum neues Gas von der Kohle aufgenommen worden; die annähernde Formel dafür ist nach Travers[1]) $\sqrt[3]{p} = kx$, in der p der Druck, k eine Konstante, x der Prozentsatz des von der Kohle sorbierten Gases ist.

Die Rechnung für den Versuch in Tabelle 7 lautet: 19 mm ist der beobachtete minimale Druck; nach der Temperaturkorrektion beträgt $r = 17{\cdot}9$ mm; der ganze Gehalt an sorbiertem Gas beträgt 67·70 ccm (korr.), aus denen 0·73 ccm von der Kohle erst während der langsamen Diffusion aufgenommen war. Daher wäre der wahre minimale Druck ohne dieses Gas $17{\cdot}9 \cdot \left(\frac{67{\cdot}70}{69{\cdot}83}\right)^3 = 16{\cdot}3$ mm gewesen: 25·2 mm war der Maximaldruck. Durch Anwendung der (Gleichgewichts-) Formel bekommt man für das Verhältnis des adsorbierten Gases am Ende und zu Beginn $\sqrt[3]{\frac{16{\cdot}2}{25{\cdot}2}} = 86{\cdot}5\,\%$.

Also sind 13·5% des endlich sorbierten Gases im Zustande fester Lösung. 13·5% . 67·70 ccm (korr.) = 9·1 ccm (korr.) für 2·293 g Kohle; d. h. die Löslichkeit von Wasserstoff in Kokosnusskohle ist ungefähr 4·0 ccm (korr.) pro Gramm Kohle unter einem Drucke von 19 mm und bei der Temperatur von flüssiger Luft. Diese Werte sind sicher zu klein, da der Maximaldruck nicht ganz durch adsorbiertes Gas verursacht ist, und der Minimaldruck bei konstanter Temperatur noch kleiner geworden wäre.

---

[1]) Loc. cit.

In Tabelle 6 betrug das sorbierte Gas in der 7., resp. 275. Min. 56·70 ccm (korr.), resp. 57·02 ccm (korr.); der Minimaldruck war 15·7 mm, nach Temperaturkorrektion 15·5 mm, nach Korrektion für das neu sorbierte Gas 15·2 mm. Also ist das Verhältnis zwischen dem adsorbierten Wasserstoff am Ende und zu Beginn 93·7%. Da 2·293 g Kohle benutzt wurde, ergibt sich für den absorbierten Wasserstoff 1·6 ccm (korr.) pro Gramm unter einem Drucke von 15·5 mm. Wenn der gelöste Wasserstoff der Quadratwurzel des Druckes proportional ist (siehe später), beträgt der aus dieser Zahl berechnete Wert für 19 mm 1·8 ccm (korr.). Doch muss aus den Versuchsbedingungen der Wert in Tabelle 7 richtiger sein. Daraus folgt, dass die Grössenordnung der Löslichkeit von Wasserstoff unter 19 mm bei der Temperatur von flüssiger Luft 4 ccm (korr.) pro Gramm Kohle beträgt.

Übersättigtes Innere — leere Oberfläche.

Die beste Kontrolle für die Erklärung der oben angeführten qualitativen Erscheinungen ist wohl die, die Druckveränderung in den entgegengesetzten Richtungen hervorzubringen. In Tabelle 8 wird eine solche Umkehrung gezeigt. Die Kohle war vor dem Versuche mit 62·84 ccm (korr.) Wasserstoff 24 Stunden lang in flüssiger Luft gestanden, die für die letzte Stunde erneuert wurde.

Also war zu Beginn die Kohle an der Oberfläche und im Innern mit Gas gesättigt; dann nach kurzem Aussetzen einem Vakuum, wodurch sie die adsorbierte Schicht zum grossen Teil verlor, wurde durch Rückgabe von 4·70 ccm Wasserstoff ein intermediärer Druck hergestellt. Die darauffolgenden Druckveränderungen bestätigen meine Theorie aufs beste.

Tabelle 8.

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
	0 Min.	22 mm	—
herausgepumpt 14·72 ccm (korr.)	0—$4^1/_4$ „	—	—
hineingepumpt 4·70 ccm (korr.)	$4^1/_2$ „	—	—
	$6^1/_2$ „	14·59 „	—
	8 „	14·54 „	— 0·05 mm
	10 „	14·58 „	— 0·01 „
	12 „	14·63 „	+ 0·04 „
	14 „	14·66 „	+ 0·07 „
	25 „	14·78 „	+ 0·19 „
	47 „	14·87 „	+ 0·28 „
	2 Stunden	15·03 „	+ 0·44 „
	$5^1/_2$ „	15·42 „	+ 0·83 „
	20 „	16·51 „	+ 1·92 „

Blinder Versuch.

Dieses spontane Zurückgehen der Druckveränderungen tritt nicht ein, wenn es nicht von der Theorie vorausgesagt ist. Z. B. wurde im folgenden Versuch 71 ccm (korr.) Gas entfernt, nachdem die Kohle einen Tag mit 71 ccm (korr.) gestanden war.

Tabelle 9.

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
Gas herausgenommen	0—7½ Min.	—	—
	8 „	8·43 mm	—
	10 „	8·51 „	+ 0·08 mm
	12 „	8·55 „	+ 0·12 „
	14 „	8·60 „	+ 0·17 „
	19 „	8·68 „	+ 0·25 „
	26 „	8·76 „	+ 0·33 „
	50 „	8·88 „	+ 0·45 „
	5 Stunden	9·22 „	+ 0·79 „
	21 „	10·16 „	+ 1·73 „

Gleichgewicht mit der Oberfläche.

Die Einstellung des Oberflächengleichgewichtes tritt fast momentan ein; z. B. wurde in Tabelle 15 die Kohle dem Gase unter **1200** mm Druck bei Zimmertemperatur ausgesetzt. Nach 65 Sekunden war die Kohle ganz unter die flüssige Luft getaucht, und war der Druck schon auf **35** mm gesunken.

Folgendes Experiment untersucht die weitere Frage, ob der Gleichgewichtswert in kurzer Zeit quantitativ erreicht ist. Einen Tag lang stand die Kohle mit 59 ccm (korr.) Wasserstoff in flüssiger Luft; dann wurde ein gemessener Betrag des Gases hinzugefügt und fast sofort wieder herausgenommen.

Tabelle 10.

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
hineingelassen 12·49 ccm (korr.)	0 Min.	—	—
	1 „	35·6 mm	—
	2½ „	34·5 „	—
herausgelassen 13·14 ccm (korr.)	3—5 „	—	—
	7½ „	20·26 „	—
	9½ „	20·35 „	+ 0·09 mm
	13 „	20·40 „	+ 0·14 „
	19 „	20·47 „	+ 0·21 „
	47 „	20·47 „	+ 0·21 „
	88 „	20·49 „	+ 0·23 „

Die Wirkungen dieser grossen Druckstörungen waren in weniger als 14 Minuten verschwunden, was einen Maximalwert für die Zeit-

dauer des Oberflächengleichgewichtes und auch der thermischen Effekte liefert. Ja ein Teil davon muss der Diffusion zugeschrieben werden. Also kann man daraus schliessen, dass im Gegensatz zu den Diffusionsgesetzen das Oberflächengewicht in wenigen Minuten quantitativ erreicht ist.

Oberflächengleichgewicht unter höherm Druck.

Da der Betrag von der festen Lösung der Quadratwurzel des Druckes proportional ist (siehe später), während sich der Betrag von der Adsorption nur mit der dritten Wurzel des Druckes ändert, muss die Diffusion unter höherm Drucke relativ stärker hervortreten. Aus diesem Grunde ist die Isolierung der für die Oberflächenwirkung beanspruchten Zeit viel schwieriger. In Tabelle 11 wurde nicht versucht, diese störende Diffusion ganz zu beseitigen. Die Ausführung war dieselbe wie früher, nur dass derselbe Wasserstoff, der durch die Töplersche Pumpe entfernt war, einige Minuten darauf wieder hineingelassen wurde.

Tabelle 11.

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
	0 Min.	161·3 mm	—
Gas herausgelassen	0 „	—	—
	3 „	120 „	—
Gas hineingelassen	3 „	—	—
	4 „	175·3 „	—
	6 „	165·7 „	— 9·6 „
	11 „	163·6 „	— 11·7 „
	24 „	162·5 „	— 12·8 „
	70 „	160·9 „	— 14·4 „
	4 Stunden	160·6 „	— 14·7 „

Löslichkeit unter höherm Druck.

Wie aus der relativ grossen Bedeutung der Diffusion unter höherm Druck zu erwarten war, war keine Änderung im Vorzeichen der Druckveränderungen in Versuchen von dem Typus von Tabelle 12 zu beobachten.

Tabelle 12.

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
hinzugefügt 35·39 ccm (korr.)	0—10 Sek.	—	—
	1 Min.	380 mm	—
	2 „	280 „	— 100 mm
	3 „	255 „	— 125 „
herausgenommen 5·60 ccm (korr.)	$3^1/_2$ „	— „	— „
	5 „	139·1 „	— „
	6 „	134·8 „	— 4·3 „

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
	9 Min.	127·9 mm	— 11·2 mm
	39 „	108.5 „	— 30.6 „
	227 „	95·7 „	— 43·4 „
	8 Stunden	89·0 „	— 50·1 „
	9 „	88·0 „	— 51·1 „
	10 „	87·7 „	— 51·4 „
	19 „	89·4 „	— 49·7 „
	23 „	90·8 „	— 48·3 „

Tabelle 13.

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
herausgelassen 42·17 ccm (korr.)	0 Min.	—	—
	1 „	495 mm	—
	3 „	405 „	—
hineingelasen 6·34 ccm (korr.)	$3^1/_2$—$3^3/_4$ „	— „	—
	5 „	231·0 „	—
	$7^1/_2$ „	220·5 „	— 10·5 mm
	12 „	200·6 „	— 30·4 „
	32 „	178·7 „	— 52·3 „
	100 „	165·9 „	— 65·1 „
	$4^1/_2$ Stunden	161·5 „	— 69·5 „
	$10^1/_4$ „	160·5 „	— 70·5 „
	11 „	160·7 „	— 70·3 „
	23 „	165·0 „	— 66·0 „

Noch weniger können diese Versuche den obigen vollen Wert der Diffusion ergeben. Die Rechnung für Tabelle 12 ist: Volumen des Gefässes 7·40 ccm, gesamtes sorbiertes Gas in der 5. Min. 25·10 ccm (korr.) und in der 10. Stunde 26·84 ccm (korr.), Minimaldruck 87·7 mm, für Temperaturgang korrigiert 84·2 mm und für neu dazugekommenes Gas 68·9 mm. Das Verhältnis zwischen dem adsorbierten Gase am Ende und zu Beginn ist daher 79%. Die Kohle wog 0·626 g. Der gelöste Wasserstoff unter 88 mm Druck beträgt also 8·9 ccm (korr.) pro Gramm Kohle.

Entsprechend ergibt sich für Tabelle 13 Volumen 7·40 ccm. Sorbiertes Gas in der 5. Min. 28·04 ccm (korr.), in der 10. Stunde 30·40 ccm (korr.), Minimaldruck 160·5 mm, für Temperaturgang korrigiert 155·5 mm, für neu sorbiertes Gas korrigiert 122 mm. Daher ist das Verhältnis zwischen der Adsorption am Ende und zu Beginn 81%. Der gelöste Wasserstoff unter 160 mm Druck beträgt also 9·3 ccm (korr.) pro Gramm Kohle.

Die absoluten Werte dieser Rechnung dürften sehr ungenau sein, doch hat die obige mathematische Auseinandersetzung gezeigt, dass (abgesehen von experimentellen Fehlern) all die Werte ungefähr den-

selben relativen Fehler enthalten. Also können die relativen Werte doch zuverlässig genug sein, um die Änderung der Löslichkeit mit dem Drucke und daher das Molekulargewicht des in der Kohle gelösten Wasserstoffes festzustellen. Die tatsächliche Ungenauigkeit muss dem Temperaturgang der flüssigen Luft und den Temperaturunterschieden im Betrage von 3—4° für verschiedene Zusammensetzung der flüssigen Luft zugeschrieben werden. Dazu ist die hier angewandte Formel $\sqrt[3]{p} = kx$ nicht die wahre Formel für die Adsorption, sondern für die Sorption.

Die Hypothesen, zwischen denen man unterscheiden muss, sind, dass der gelöste Wasserstoff: a. polymerisiert ist, b. dasselbe Molekulargewicht wie im gasförmigen Zustand hat, c. in Atome dissociiert ist. Im ersten Fall wird die Löslichkeit der zweiten, resp. höhern Wurzel des Druckes, im zweiten Fall direkt, im dritten Fall der Quadratwurzel proportional sein.

Tabelle 14.

Druck	Beobachtete Löslichkeit	Ausgerechnet für H	H_2	H_4
19 mm	4·0 ccm	4·1 ccm	1·9 ccm	0·4 ccm
88 „	8·9 „	8·9 „	8·9 „	8·9 „
160 „	9·3 „	12·0 „	16·2 „	29·4 „

Die Resultate führen also zu dem Schluss, dass der gelöste Wasserstoff in seine Atome gespalten ist; ferner folgt, dass das Verhältnis zwischen dem absorbierten und adsorbierten Wasserstoff dem Drucke proportional ist.

Es ist sehr wichtig, darauf hinzuweisen, dass diese Versuche eine direkte Widerlegung der fundamentalen Annahme der Hypothese von gehemmter Diffusion bilden; denn sie zeigen, dass genau dieselbe Zeitdauer nötig ist, wenn Wasserstoff unter 160 mm Druck diffundiert wie unter 20 mm; während die Hypothese von Zacharias eine 64 mal grössere Zeitdauer vorausgesetzt hätte.

Löslichkeit bei Zimmertemperatur.

Man hätte die obigen Methoden direkt zur Demonstration und Messung der Löslichkeit von Wasserstoff in Kohle bei Zimmertemperatur anwenden können. Statt dessen habe ich die Kohle vorher unter sehr hohem Druck bei Zimmertemperatur lange Zeit mit Gas beladen und dann in flüssige Luft hineingetaucht und darauf ähnliche Versuche wie in Tabelle 12 ausgeführt. In Tabelle 15 enthielt der Apparat bei Zimmertemperatur einen Tag im voraus 58·06 ccm (korr.) Wasser-

Tabelle 15.

Bemerkungen	Zeit	Druck	Differenz
in flüssiger Luft	0 Min.	1200 mm	—
herausgenommen 4·68 ccm (korr.)	0—1 „	35 „	—
	$1^2/_3$ „	31 „	— 4 mm
	5 „	23·7 „	— 11·3 „
	29 „	21·7 „	— 13·3 „
	31—32 „	— „	— „
	34 „	18·32 „	— „
	36 „	18·39 „	+ 0·07 „
	38 „	18·38 „	+ 0·06 „
	56 „	18·24 „	— 0·08 „
	142 „	17·41 „	— 0·91 „
	4 Stunden	16·54 „	— 1·78 „
	5 „	16·35 „	— 1·97 „
	19 „	16·59 „	— 1·73 „

stoff. Aus den Daten folgt, dass das nach der 32. Minute noch aufgelöste Gas immerhin 3·5 ccm (korr.) betrug; für 19 mm würde es also 3·9 ccm (korr.) sein. Aus Tabelle 7 ergab sich die Gesamtlöslichkeit unter 19 mm Druck zu 4·0 ccm (korr.). Der Unterschied zwischen diesen nur halb quantitativen Resultaten zeigt den Mehrbetrag der Löslichkeit von Wasserstoff in Kohle unter 19 mm Druck in flüssiger Luft über seine Löslichkeit unter 1200 mm Druck bei Zimmertemperatur. Wenn man annimmt, dass auch bei Zimmertemperatur die Löslichkeit der Quadratwurzel des Druckes proportional ist, kann man die zwei Löslichkeiten direkt vergleichen. Also ist die Löslichkeit bei der Temperatur von flüssiger Luft wenigstens 100mal grösser als bei Zimmertemperatur. Für genauere Arbeiten wäre ein Thermostat von wirklich konstanter Temperatur (z. B. flüssiger Sauerstoff) erforderlich, und die Vergleichsversuche müssten streng unter vergleichbaren Bedingungen ausgeführt werden.

Am genauesten wäre wohl eine Nullmethode, die darin besteht, die Kohle bei Zimmertemperatur immer grösserem Wasserstoffdruck auszusetzen, bis nach Eintauchen in die flüssige Luft der Druck innerhalb einer halben Stunde konstant werden würde; dann würde die absorbierte Gasmenge unter hohem Druck bei hoher Temperatur dieselbe sein, wie unter niedrigem Druck und bei niedrigerer Temperatur. So würde man das Verhältnis zwischen Löslichkeit und Druck bei Zimmertemperatur studieren. Diese Methode misst ebenso direkt den Unterschied zwischen den Adsorptionen bei den zwei Temperaturen, da die feste Lösung konstant bleibt.

Sorption bei Zimmertemperatur.

Die Sorption braucht selbst bei Zimmertemperatur fast eine Stunde, obgleich hier die Nachwirkung ausserordentlich klein ist. Ob dies der Diffusionsschnelligkeit oder der Kleinheit der Absorption zuzuschreiben ist, bleibt unentschieden.

Diskussion der Resultate.

Die Hauptthese der vorliegenden Arbeit ist die Darlegung, dass die sogenannte Adsorption von Wasserstoff durch Kohle dualistischer Natur ist. Den schlagenden Beweis hierfür lieferte die Tatsache, dass in den Versuchen ungesättigte Kohle zeitweilig Wasserstoff abgab, und dass Kohle, die unzweifelhaft übersättigt war, für kurze Zeit Wasserstoff aufnahm. Dies würde wohl genügen, die einfache Oberflächenwirkungstheorie zu widerlegen. Es scheint unmöglich, für die einfache Hypothese gehemmter Diffusion eine solch direkte Widerlegung aufzubringen; aber wie gezeigt, ist sie erstens mit den bekannten Diffusionsgesetzen unvereinbar, und ich habe zweitens glücklicherweise ihre Grundannahme direkt experimentell widerlegen können.

Um die gleichzeitige Mitwirkung von Oberflächenwirkung und feste Lösung in der Aufnahme von Jod aus Jodlösung durch Kohle zu beweisen, wandte Davis[1]) folgende Methode an:

Zuerst zeigte er, dass irgend eine Art Gleichgewicht nach kurzer Zeit erreicht wird; denn nach einem Tage war der aus beiden Richtungen (Über- und Untersättigung) erlangte Betrag von Sorption gleichgross — das charakteristische Merkmal eines Gleichgewichts; doch dauerte die Aufnahme von Jod noch mehrere Wochen lang fort. Der erste Gleichgewichtswert wurde als Oberflächenwirkung und die nachträgliche Zunahme als Diffusion in die Kohle hinein aufgefasst[2]).

Eine wesentliche Schwäche an allen Versuchen mit flüssigen Lösungen ist die: dass man im allgemeinen behaupten könnte, die Diffusion sei nur durch die Poren und kleinen Höhlen in der angewandten Kohle verursacht. Gesetzt, es sei eine kleine Höhle in der Kohle mit relativ kleinem Eingang. Sobald die Lösung hinzukommt, würden sich ihre Wände mit Jod oberflächlich beladen; aber die kleine Menge von eingeschlossener Jodlösung dürfte leicht relativ viel kleiner im Verhältnis zu der Grösse dieser Wände sein, als die ganze Jod-

[1]) Loc. cit.

[2]) Zu diesem Versuche mit Jod ist noch zu bemerken, dass, wie beim Wasserstoff der Diffusionsfaktor grösser ist, als er aussieht, denn er ist zum grossen Teil durch die gleichzeitige Wanderung eines Bruchteiles der Oberflächenbeladung ins Innere, entsprechend der Abnahme der Konzentration der flüssigen Luft versteckt.

lösung im Apparate im Verhältnis zu der gesamten Kohlenoberfläche ist. Also würde die winzige Menge Lösung in der Höhle viel schwächer geworden sein, als die Hauptmenge der Lösung. Da die einzige Verbindung mit der letztern der kleine Höhleneingang ist, würde zwar eine langsame Diffusion stattfinden, aber sie würde Diffusion durch die eingeschlossene Flüssigkeit sein. Nur wenn die Höhlen sich Moleculardimensionen näherten, wäre der Einwand ganz hinfällig. Sehr befriedigend ist aber, dass dieser Einwand nicht gegen die Versuche mit Wasserstoff, noch gegen die in vorliegender Arbeit entwickelten Methoden erhoben werden kann.

Die Methode von Davis hätte konstante Temperatur (flüssigen Sauerstoff) erfordert.

Bis jetzt habe ich auf die grosse Wärmeentwicklung, die eine Begleiterscheinung der Sorption ist, keinen Bezug genommen. Gewiss wird sie die angewandten Methoden beeinflussen, da die Sorption Temperaturveränderungen gegenüber sehr empfindlich ist. Doch können glücklicherweise die experimentellen Resultate dadurch nicht wegerklärt werden. Wahrscheinlich wären die Einflüsse dieser Temperaturwechsel den beobachteten Erscheinungen direkt entgegengesetzt. Dies trifft fast sicher für Tabelle 8 zu, in der die Manipulation sehr schnell war. Betrachten wir aber Tabelle 2 eingehend, so finden wir, dass nach der letzten Entfernung von Gas die Kohle entweder wärmer oder kälter war, als die sie umgebende flüssige Luft. Traf ersteres zu, so behält obiger Satz seine Tätigkeit, der Temperatureinfluss wäre den beobachteten Druckänderungen entgegengesetzt. Der andere Fall ist ziemlich unklar, solange man nicht fest im Auge hält, dass durch die ganze Zeit von der 14. Minute bis nach ein paar Stunden die Kohle mit Wasserstoff ungesättigt war, selbst für die höhere Endtemperatur. Daher, wenn die Sorption einfach und nicht dualistischer Natur ist, ist die beobachtete Drucksteigerung a priori unmöglich. Eine etwaige Einteilung in mehr zugängliche und weniger zugängliche Orte der Kohle genügt nicht, um dieser Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen; denn sie führt zu der unhaltbaren, alternativen Erklärung meiner experimentellen Resultate — dass ein beträchtlicher Bruchteil der Oberfläche von Kokosnusskohle, immerhin nicht kleiner als $^1/_7$, so unzugänglich ist, dass ein Dutzend Stunden notwendig sind, damit Wasserstoff völlig in Berührung mit ihr kommt. Ähnliches gilt für Tabelle 8.

Endlich bleibt für meine Versuche nur noch ein Einwand zu besprechen. Die angebliche, nachträgliche Diffusion kann nicht eine langsame chemische Reaktion sein; denn sie hörte immer nach einigen

Stunden auf, und weiter war kein Unterschied in dem Gesamtbetrag des Wasserstoffes vor und nach dem Versuch zu beobachten.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass die „Adsorption" von Wasserstoff durch Kohle aus einer Kondensation auf der Oberfläche und aus einer Diffusion (feste Lösung) ins Innere der Kohle besteht.

2. Die Oberflächenkondensation erfolgt beinahe momentan bei der Temperatur von flüssiger Luft oder beansprucht höchstens einige Minuten, die Diffusion dagegen beansprucht ungefähr 12 Stunden.

3. Verschiedene experimentelle Methoden sind für das Isolieren und Studieren dieser Erscheinungen entwickelt worden.

4. Nach ungefährer Messung beträgt die wahre Löslichkeit (im Gegensatz zu der Oberflächenkondensation) des Wasserstoffes in Kokosnusskohle 4 ccm (korr.) Wasserstoff pro Gramm Kohle unter einem Drucke von 19 mm bei der Temperatur von flüssiger Luft — $^1/_7$ des gesamten aufgenommenen Gases. Diese Löslichkeit ist der Quadratwurzel des Druckes proportional; d. h. der in Kohle gelöste Wasserstoff ist in einfache Atome gespalten.

5. Die verschiedenen bisherigen Adsorptionshypothesen sind durchgesprochen und ihre Unzulänglichkeit dargestellt worden. Die Zeitverhältnisse, die als Merkmale dienen können, um zu zeigen, wann eine Diffusion beinahe zu Ende ist, sind bestimmt worden.

6. Da sich „Adsorption" in den einzigen bis jetzt untersuchten Fällen dualistischer Natur erwiesen hat, wird der allgemeine, nicht hypothetische Ausdruck „Sorption" für alle Adsorptions- und Okklusionserscheinungen vorgeschlagen. Die Ausdrücke „Adsorption", resp. „Absorption" würden dann auf den richtigern Gebrauch für Oberflächenkondensation, resp. feste Lösung beschränkt sein.

University of Bristol
July 27. 1908.

Hydrolyse und Reaktionsgeschwindigkeit in wässerig-alkoholischen Lösungen[1]).

Von

Hans Euler und Beth af Ugglas.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und organische Chemie der Hochschule in Stockholm.)

(Eingegangen am 16. 7. 09.)

Es ist eine der wichtigsten Aufgaben im Gebiet der chemischen Dynamik, die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Stoffen zu bestimmen, bei welchen die Konzentration der reagierenden Ionen bekannt ist. Dieser Aufgabe stellen sich erhebliche Schwierigkeiten entgegen; einerseits verlaufen bekanntlich Reaktionen zwischen Ionen ganz ausserordentlich schnell, so dass Zeitmessungen bis jetzt direkt nicht ausgeführt werden konnten; anderseits ist der Dissociationsgrad derjenigen Stoffe, deren Umsetzungen sich zeitlich verfolgen lassen, so klein, dass sich nur in vereinzelten Fällen Anhaltspunkte über diese Grösse haben gewinnen lassen.

Die kleinsten bekannten Dissociationsgrade finden wir, von den komplexen Metallionen abgesehen, bei sehr schwachen Säuren und Basen; wir kommen beiderseits zu Konstanten von der Grössenordnung 10^{-14}. Um zu noch kleinern Dissociationsgraden zu gelangen, und die Reaktionsgeschwindigkeit zu vermindern, liegt es nahe, einerseits Lösungsmittel von geringerer dissociierender Kraft als Wasser zu verwenden, anderseits bei tiefen Temperaturen zu arbeiten. Nach der gewöhnlichen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur soll eine Reaktion bei -50^0 wenigstens 200 mal langsamer verlaufen, als bei Zimmertemperatur. Geht man von der Annahme aus, dass dieser bekannte Temperatureinfluss gerade von der Änderung der Dissociation mit der Temperatur herrührt, so können wir also eine bedeutende Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit nur in solchen Fällen erwarten, wo sich wirklich der elektrolytische Dissociationsgrad mit der Tempe-

---

[1]) Aus Svenska Vetenskap-Akademiens Arkiv f. Kemi. Bd. 3, Nr. 21. April 1909.

ratur stark ändert. Bei Wasser selbst und bei vielen sehr schwachen Elektrolyten in wässeriger Lösung ist dies der Fall. Über den Temperatureinfluss in reinem oder wässerigem Alkohol, welcher als Lösungsmittel bei tiefern Temperaturen zunächst in Frage kommt, ist hingegen noch nichts bekannt.

Wir haben aus diesem Grund die Dissociation einer schwachen Säure (Salicylsäure) und die Hydrolyse eines Salzes (Anilinsalicylat) bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Als Lösungsmittel haben wir für diese und die andern mitzuteilenden Messungen 80 %igen Alkohol angewandt, dessen spez. Gewicht 0·8660 betrug. Ein Einblick in die Dissociationsverhältnisse in diesem Lösungsmittel ist um so mehr erwünscht, als zahlreiche, in Wasser unlösliche Stoffe von schwach sauren oder basischen Eigenschaften dadurch den Affinitätsmessungen durch Bestimmung des Hydrolysegrades zugänglich werden.

Tabelle 1.

Äquivalentes Leitvermögen der Salicylsäure.

v	0°	18°	30°
0·10	0·4650	0·8229	1·111
0·05	0·6618	1·175	1·579
0·01	1·490	2·638	3·581
∞	35·15	61·5	82·7

Der Wert für Λ_∞ bei 18° wurde nach T. Godlewski zu 61·5 angenommen. Der Temperaturkoeffizient wurde besondern Messungen an Salzsäure[1]) und an Natriumacetat entnommen, und zwar als das arithmetische Mittel aus diesen Werten. Da diese beiden Temperatur-

[1]) Für $^1/_{50}$-norm. Salzsäure und für $^1/_{100}$-norm. Natriumacetat fanden wir folgende Leitfähigkeiten:

	0·02-norm. HCl			0·01 $Na\,Ac$	
	0°	18°	30°	0°	18°	30°

	0·02-norm. HCl 0°	18°	30°		0·01 $Na\,Ac$ 0°	18°	30°
Λ	31·68	54·58	73·25	Λ	11·85	21·32	29·22
Quotient	1·72		1·342	Quotient	1·79		1·370

Auffallend ist der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens bei grosser Verdünnung, bzw. der Ionenbeweglichkeit in alkoholischer Lösung: er beträgt im Mittel 4 % pro Grad, während der entsprechende Wert für Wasser wenig mehr als die Hälfte ausmacht (1·8—2·2 %). Nach frühern Untersuchungen, besonders denen von Walden (Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 207 (1906) war zu vermuten, dass man einen Temperaturkoeffizienten von ähnlicher Grösse in bezug auf die innere Reibung des Lösungsmittels wiederfindet. Dies ist in der Tat der Fall. Herr Kand. Y. Larsson hat die innere Reibung unseres Alkohols gemessen und gibt für das Produkt aus Durchflusszeit t und spez. Gewicht s folgende Werte an:

koeffizienten, wie überhaupt diejenigen in 80%igem Alkohol gelöster Elektrolyte sehr wenig voneinander verschieden sind, so müssen wir auf diese Weise den wahren Werten für Λ_∞ bei 0° und bei 30° sehr nahe gekommen sein.

Aus obigen Werten können wir die Dissociationskonstanten der Salicylsäure berechnen:

Tabelle 2.

Dissociationskonstanten der Salicylsäure, $K \cdot 10^6$.

v	0°	18°	30°
0·10	1·77	1·81	1·83
0·05	1·80	1·86	1·86
0·01	1·87	1·92	1·96

Die Konstanten ändern sich, wie die Tabelle zeigt, sehr wenig mit der Temperatur. Das Ansteigen ist noch geringer als in der wässerigen Lösung, wo die Mittelwerte der Konstanten folgendermassen liegen[1]):

	0°	20°	30°
$K \cdot 10^3$	0·85	1·03	1·06

In 80%igem Alkohol ist also die Salicylsäure rund 50 mal schwächer als in Wasser.

Tabelle 3.

Hydrolyse des Anilinsalicylates.

t	v	Λ_v	Λ_∞	γ	$1-x$	$\left[\frac{1-x}{x}\cdot\gamma\right]^2$
0°	0·100	4·43	13·1	0·40	0·85	—
„	0·0100	7·63	13·1	0·80	0·73	—
18°	0·100	6·60	23·5	0·40	0·7	[0·9]
„	0·0200	10·40	23·5	0·75	0·59	1·17
„	0·0100	10·72	23·5	0·80	0·57	1·12
„	0·0050	11·14	23·5	0·84	0·56	1·18
30°	0·100	7·56	31·6	0·40	0·6	—
„	0·0100	12·90	31·6	0·80	0·51	—

Die Werte für Λ_∞ sind aus den Beweglichkeiten der beiden Ionen berechnet worden; die Beweglichkeiten des Salicylsäureions = 11·3 ist der Arbeit von Th. Godlewski[2]) entnommen. Für das Anilinion wurde die Beweglichkeit = 12·2 gesetzt, welche zwischen derjenigen des

	30°		18°		0°
ts	5·91		8·58		15·48
Quotient		1·44		1·80	

Der Temperaturkoeffizient der innern Reibung liegt also sogar noch etwas höher als derjenige der untersuchten Leitfähigkeiten; angenähert gilt auch hier die Waldensche Regel, dass $\Lambda_\infty \cdot \eta$ = konst.

[1]) H. Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 257 (1896).

[2]) Journ. Chim. Phys. **3**, 393 (1905).

Acetations und des Salicylations liegt. Als Temperaturkoeffizient wurde der gleiche wie für Natriumacetat angenommen. Was endlich γ betrifft, so können die in der Tabelle angegebenen Werte einige Prozente von den wahren abweichen. Sie sind in der Weise erhalten worden, dass die entsprechenden, für Natriumacetat ermittelten Werte $1-\gamma$ noch um rund 20% vergrössert wurden, in der Erwägung, dass, wie dies auch in rein wässeriger Lösung der Fall ist, der Dissociationsgrad eines Salzes um so kleiner wird, je schwächer die Base und Säure ist, aus welchen es besteht. Am wenigsten sicher ist natürlich γ für die $^1/_{10}$-norm. Lösungen, bei welchen $1-x$ auch bedeutend zu klein ausfällt. Man wird deshalb den Temperaturkoeffizienten der Hydrolyse am besten folgenden Zahlen entnehmen:

	0°	18°	30°
$1-x$	0·73	0·57	0·51

Es zeigt sich also, dass die Hydrolyse des untersuchten Salzes in 80%igem Alkohol mit steigender Temperatur steigt, wie dies auch in wässeriger Lösung der Fall ist.

Wir können aus obigen Daten auch einen wenigstens angenäherten Wert für die Dissociationskonstante des Anilins im 80%igen Alkohol gewinnen. Bezeichnen wir mit K_A die Dissociationskonstante des Anilins, mit K_S diejenige der Salicylsäure, mit K_W das Ionenprodukt des Lösungsmittels, so gilt:

$$\left[\frac{1-x}{x}\cdot\gamma\right]^2 = \frac{K_A \,.\, K_S}{K_W}.$$

Den links stehenden Ausdruck der Gleichung findet man für 18° in Tabelle 3; K_S ist im Mittel $1{\cdot}86\,.\,10^{-5}$. Das Ionenprodukt in 80%igem Alkohol können wir einer von Löwenherz[1]) bestimmten Kurve entnehmen, welche das Ionenprodukt alkoholischer Lösungen als Funktion des Alkoholgehaltes angibt; hieraus ergibt sich für 18° und 80 volumenprozentigen Alkohol K_W zu etwa $0{\cdot}6\,.\,10^{-16}$. Es wird also:

$$K_A = \frac{0{\cdot}6\,.\,10^{-16}\,.\,1{\cdot}16}{1{\cdot}86\,.\,10^{-5}} = 4\,.\,10^{-12}.$$

In wässeriger Lösung beträgt die gleiche Dissociationskonstante (auf 18° extrapoliert) $3\,.\,10^{-10}$. Die Konstante sinkt also in 80%igem Alkohol um etwa das 75-fache.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 283 (1896). Es muss indessen hervorgehoben werden, dass die Werte dieser Kurve im Gebiet der hohen Alkoholkonzentrationen unsicher sind.

Im Anschluss an die mitgeteilte Messung über Hydrolyse in 80%-igem Alkohol seien noch drei Versuche über die Salzbildung von Aldehyden in diesem Lösungsmittel erwähnt.

Die Messungen an Benzaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd wurden ausgeführt in Rücksicht auf den Zusammenhang zwischen der Bildung dieser Aldehydsalze mit der Canizzaroschen Reaktion einerseits und der Benzoinkondensation anderseits. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass in beiden Fällen die sauren Eigenschaften der Aldehyde eine Rolle spielen [1]). Die Grösse der Dissociationskonstanten war für einige aliphatische Aldehyde früher von einem von uns gemessen worden [2]); auf dem gleichen Wege konnten die aromatischen Aldehyde wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser nicht untersucht werden, und man hat also die Methode der Leitfähigkeitsmessung zu wählen. Wir erhielten folgende Resultate:

Tabelle 4.

0·01-norm. $NaOH$: $\Lambda_{18} = 39·0$.

Aldehyd	$\Lambda_{beob.}$ {0.01 $NaOH$ / 0.01 Aldehyd}	$\Lambda_{theor.}$	x	$\frac{K_S}{K_W}$	K_S
Benzaldehyd	38·6	21·0	0·98	[2]	[$1·2 . 19^{-10}$]
p-Nitrobenzaldehyd	34·5	20·0	0·76	41	$2·5 . 10^{-15}$
Glukose	29·0	20·0	0·47	239	$1·4 . 10^{-14}$

Die Berechnung geschah mit den Formeln:

$$x = \frac{\Lambda_{theor.} - \Lambda_{beob.}}{\Lambda_{NaOH} - \Lambda_{beob.}} \quad \text{und:} \quad \frac{K_S}{K_W} = \frac{1-x}{x^2} \cdot v.$$

Diese Messungen sind nur als orientierende zu betrachten, besonders, da nur eine Verdünnung untersucht ist. Bei Benzaldehyd ist die Hydrolyse fast vollständig; man hätte wohl eine etwas grössere Dissociationskonstante erwartet. Weiter erweist sich p-Nitrobenzaldehyd nur etwa 20 mal stärker als Benzaldehyd; ob demnach die Unterschiede, welche beide Stoffe hinsichtlich der Benzoinkondensation zeigen, auf die ungleiche Grösse ihrer Dissociationskonstanten zurückgeführt werden kann, bleibt einer weitern Untersuchung vorbehalten, zu entscheiden.

Am auffallendsten von den drei obigen Resultaten ist das an Glukose erhaltene. Während bei den übrigen von uns und auch bei den von Vesterberg untersuchten Fällen die Hydrolyse in wässerigem Al-

---

[1]) Man sehe die Arbeiten von Knövenagel und Chalanay, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 292 (1892); Bredig und Stern, Z. f. Elektroch. **10**, 582 (1904); Ekecrantz und Ahlquist, S. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 3, Nr. 13.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 344 (1907).

kohol sich grösser erwiesen hat, als in Wasser, ist bei dem Natriumsalz der Glukose das Umgekehrte der Fall. Dieser unser Befund steht übrigens im Einklang mit den qualitativen frühern Angaben, dass die Hydrolyse von Alkalisalzen durch Alkohol zurückgedrängt wird. Der naheliegende Schluss, dass hier eine allgemeine Regelmässigkeit vorliegt der Art, dass Salze schwacher Basen und starker Säuren in Alkohol mehr hydrolysiert sind als in Wasser, während im Gegensatz hierzu die Hydrolyse der Alkalisalze schwacher Säuren vermindert würde, trifft indessen, wie eine Fortsetzung der mitgeteilten Messungen ergeben hat, nicht zu.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass noch nicht feststeht, inwieweit in so stark alkoholischen Lösungen wie den von uns angewandten Natriumalkoholat beständig ist, und ob die Hydrolyse von Alkalisalzen dadurch merkbar beeinflusst wird. Bis diese Frage aufgeklärt ist, wollen wir die in Tabelle 4 angegebenen Werte K_S nur als Rechnungsgrössen betrachten, deren Bedeutung nicht sichergestellt ist.

Mischt man also etwa gleiche Volumina 0·02-norm. Lösungen von Anilin und Salicylsäure, so beträgt im Augenblick der Mischung das Ionenprodukt $C_6H_5NH_3^{\cdot} . CO_2^{'} . C_6H_4 . OH = 1 . 10^{-7} . 4 . 10^{-4} = 4 . 10^{-11}$ bei 18°. Bei —50° würde sich dieser Wert höchstens auf $1 . 10^{-12}$ erniedrigen.

Verfolgt man nun die Neutralisation dieser beiden Lösungen bei —50°, indem man die Änderung der Leitfähigkeit in gewöhnlicher Weise mit Telephon und Wechselstrom misst, so kann man leicht feststellen, dass der zeitliche Verlauf der Reaktion nicht über 10 Sekunden betragen kann; indessen lassen die Versuche die Möglichkeit offen, dass die Änderung der Leitfähigkeit, welche man in der Zeit von 5 bis 10 Sekunden nach der Mischung beobachtet, den zeitlichen Verlauf der Neutralisation anzeigt. Anderseits lag es nahe, dass die beobachtete Erscheinung darauf beruhte, dass die Mischung der beiden Lösungen erst nach etwa 10 Sekunden vollständig wurde.

Dies liess sich leichter an Lösungen feststellen, bei deren Vermischung eine Färbung auftritt, und deswegen wurden einige Versuche über die Neutralisation von Phenolphtaleïn, gleichfalls in 80%igem Alkohol, angestellt, über welche S. 506 u. ff. berichtet wird.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeiten wächst bei tiefen Temperaturen stark an, wie Versuche von Plotnikow[1]) gezeigt haben. Auch uns haben einige vorläufige Versuche über die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 605 (1906).

Hydrolyse des Jodäthyls in alkoholischer Lösung zwischen 0 und -60^0 dieses Resultat geliefert. Die Arrheniussche Temperaturformel:

$$k_1 = k_0 e^{\frac{A}{2}\left(\frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0}\right)}$$

lässt einen solchen Gang übrigens voraussehen.

Der Fall Anilin—Salicylsäure war gewählt worden, da zu erwarten war, dass, wie sich auch bestätigt hat, die Hydrolyse hier einen gut messbaren Betrag annimmt, und die Dissociationskonstante des Anilins einen erheblichen Temperaturkoeffizienten besitzt. Jedenfalls lagen die Verhältnisse erheblich günstiger als bei der kürzlich von Abegg und Neustadt[1]) untersuchten Neutralisation von *HCl* und *LiOH* in alkoholischer Lösung.

Indessen kann man folgende Überlegung anstellen:

Befinden sich im Liter einer Lösung zu Beginn der Reaktion 10^{-7} g-Ionen Anilin und Hydroxyl und 10^{-4} g-Ionen Salicylsäure und Wasserstoff, so entspricht dies, da im Liter einer 1-norm. Lösung 10^{24} Moleküle enthalten sind, 10^{17} Anilin und Hydroxylionen und 10^{20} Salicyl- und Wasserstoffionen. Der mittlere Abstand zwischen zwei Ionen wird etwa 10^{-6} cm. Da man nun die mittlere Geschwindigkeit gelöster Moleküle ebenso gross annimmt wie diejenige der gasförmigen, nämlich rund $10^4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, so muss die Reaktion zwischen den beiden Ionenarten, wenn wir alle Anilin- und Salicylsäureionen als „aktiv“ betrachten, d. h. wenn wir annehmen, dass jeder Zusammenstoss zur Reaktion führt, in einem kleinen Bruchteil einer Sekunde verlaufen. Ein noch kleinerer Wert ergibt sich, wenn man annimmt, dass die Vereinigung der *H*- und *OH*-Ionen unter Wechselwirkung mit den undissociierten Wassermolekülen geschieht. Dann besteht die Reaktion wesentlich in einem Austausch der Elektronen, einem Vorgang, welcher mit Lichtgeschwindigkeit verlaufen dürfte.

Nun führen solche Rechnungen zu recht auffallenden Konsequenzen[2]), und man wird sich deshalb nach experimentellen Anhaltspunkten über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Stoffen von kleiner Ionenkonzentration umsehen. Es sei deshalb an den Zerfall des komplexen Ions $Ag(CN)_2'$ erinnert, dessen Beständigkeitskonstante rund 10^{21} beträgt. Während Caspari[3]) angenommen hat, dass sich dieses Ion mit nicht

---

[1]) Z. f. Elektroch. **14**, 2 (1908).

[2]) Vgl. Haber, Z. f. Elektroch. **14**, 433 (1904) und die sich daran anschliessende Diskussion in der gleichen Zeitschrift.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 96 (1899).

allzu grosser Geschwindigkeit dissociiere, geht aus den Versuchen von Förster[1]) und besonders von Eucken[2]) hervor, dass die Zerfallsgeschwindigkeit dieses Ions ganz ausserordentlich gross ist. Wird, wie bei $Cu(CN)_4''$ die Beständigkeitskonstante noch kleiner, nämlich in diesem Fall 2.10^{27}, so rückt bereits die Zerfallgeschwindigkeit in die Grenze des Messbaren, wie Le Blanc[3]), Förster und Eucken gefunden haben. Eine Berechnung der Geschwindigkeit hat sich allerdings auch an diesem Stoff noch nicht durchführen lassen.

In bezug auf langsam verlaufende organische Reaktionen wie etwa die Spaltung des Chloräthyls im Äthylalkohol und Salzsäure kann man aber den Schluss ziehen, dass die Dissociation des zerfallenden Stoffes noch sehr viel kleiner sein muss als diejenige des Komplexes $Ag(CN)_2''$, sofern man die wahrscheinliche Annahme macht, dass ein gelöster Stoff um so schneller zerfällt je grösser der betreffende Dissociationsgrad ist. Man kommt zu Dissociationskonstanten von 10^{30} bis 10^{40} und befindet sich nunmehr in dem Gebiet, wo in 1 Liter einer Normallösung der schwachen Elektrolyte nicht in jedem Augenblick mit einem freien Inonenpaar im Gleichgewicht steht, da nach unsern nunmehr recht sicher gestellten Kenntnissen über die absolute Grösse der Moleküle die Konzentration 10^{24} einem Ionenpaar entsprechen würde.

Nach dem Gesagten wäre es ziemlich aussichtslos, den zeitlichen Verlauf von Ionenreaktionen an Stoffen messen zu wollen, deren Ionenprodukt grösser als etwa 10^{-20} ist.

Immerhin lässt sich in dieser Hinsicht noch nichts mit Gewissheit voraussagen. Wir wissen auch nicht, ob die Ionenbildung aus Komplexen wie $Ag(CN)_2'$ und aus Molekülen wie C_2H_5Cl analoge Vorgänge sind, oder ob nicht im erstern Fall das Silber auch im Komplex seine positive Ladung besitzt, während bei der Spaltung des Äthylchlorids die Ladungen erst aufgenommen werden müssen.

Durch Anwendung tiefer Temperaturen kann man jedenfalls eine grosse Zahl schnell verlaufender Reaktionen in das Bereich der Messbarkeit bringen, und das Studium derselben soll im hiesigen Laboratorium weiter verfolgt werden.

Wie bereits erwähnt, wurden bei -50^0 einige Versuche über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Phenolphtaleïn und Natronlauge angestellt, teils um Anhaltspunkte zu gewinnen, welche Zeit unter be-

---

[1]) Z. f. Elektroch. **13**, 561 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 562 (1908).
[3]) Z. f. Elektroch. **9**, 636 (1903).

stimmten Bedingungen die Mischung zweier Lösungen in Anspruch nimmt und teils in der Erwartung, hier eine — allerdings mit intramolekularer Umlagerung verbundene — Neutralisationsgeschwindigkeit ohne Schwierigkeit messen zu können. Diese Erwartung hat sich, wie gleich vorausgeschickt werden soll, nicht bestätigt, sondern es blieb auch bei —50° die eventuelle Reaktionsdauer so kurz, dass eine Festellung der Umwandlungs- und Neutralisationsgeschwindigkeit noch nicht ausführbar war[1]).

Die Salzbildung des Phenolphtaleïns ist in letzter Zeit sehr oft Gegenstand von Untersuchungen und Diskussionen gewesen. Wie auf Grund derselben jetzt wohl allgemein angenommen wird, reicht die ältere Auffassung, bei der Salzbildung der Säure Phenolphtaleïn werde die Zahl der Phenolphtaleïnionen stark vermehrt, welche im Gegensatz zu den undissociierten Molekülen rot sind, zu Beschreibung der Tatsachen nicht vollständig aus. Es ist vielmehr mit Hantzsch anzunehmen, dass bei der Salzbildung eine innere Umlagerung im Molekül eintritt.

Ferner haben Mc Coy[2]) u. a. die Stärke des Phenolphtaleïns als Säure gemessen und dieselbe als einbasische Säure betrachtet, so neuerdings noch Hildebrand[3]), welcher mit einem vereinfachten Spektrophotometer Untersuchungen der Absorption alkalischer Phenolphtaleïnlösungen angestellt hat.

Nun haben R. Meyer und Marx[4]) Alkalisalze von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_4K_2$ und $C_{20}H_{12}O_4Na_2$ erhalten, welche auch eine Angabe von R. Meyer und Spengler[5]) bestätigen, dass zur Auflösung

[1]) Die Versuchsverhältnisse liegen nämlich beim Phenolphtaleïn dadurch ungünstig, dass der zum Arbeiten bei tiefen Temperaturen erforderliche Alkoholgehalt des Lösungsmittels die Farbintensität der alkalischen Lösung schon bei Zimmertemperatur sehr stark vermindert, und dass ferner diese Farbe bei tiefen Temperaturen noch weiter erheblich verblasst; man ist deswegen genötigt, bei tiefen Temperaturen mit stärkern Konzentrationen zu arbeiten, so dass also von vornherein nur eine geringe Verlängerung der Reaktionsdauer zu erwarten ist. Mischt man in einer Dewarschen Röhre mit planparallelen Wänden bei —50° zwei Raumteile einer 0·02-norm. *NaOH*-Lösung in 80%igem Alkohol mit einem Raumteil Phenolphtaleïn im gleichen Lösungsmittel, so beobachtet man mit dem Gallenkampschen Kolorimeter, dass sich das Maximum der Farbintensität 10 Sekunden nach Beginn der Mischung eingestellt hat; eine Entscheidung, ob hier einige Sekunden zur Reaktion selbst erforderlich sind, oder ob ausschliesslich die Mischungsgeschwindigkeit in Betracht kommt, hat sich also noch nicht erbringen lassen.

[2]) Amer. Chem. Journ. **31**, 512 (1901). [3]) Z. f. Elektroch. **14**, 351 (1908).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2446 (1908) und **40**, 1439 (1907).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1320 (1905).

eines Moleküls Phenolphtaleïn zwei Äquivalente wässeriger Natronlauge erforderlich sind. Ähnliche Resultate erhielten Hantzsch und Meyer am Tetrabromphenolphtaleïn. Anderseits hat Wegscheider[1]) auf den auch von Hildebrand bemerkten deutlichen Gang der Hydrolysekonstanten hingewiesen, welcher sich nach Hildebrands Berechnung ergibt, und hat Hrn. Schugowitsch veranlasst, Phenolphtaleïn auf seine Eigenschaft als zweibasische Säure hin kolorimetrisch zu untersuchen.

Die von ihm mitgeteilten vorläufigen Messungen scheinen tatsächlich den Beweis für die Fähigkeit des Phenolphtaleïns, zwei Äquivalente einer Base zu binden, zu enthalten.

Bei der vorliegenden Untersuchung haben uns die sauren Eigenschaften des Phenolphtaleïns nur insofern interessiert, als sie mit der Salzbildung in alkoholischer Lösung und mit der Reaktionsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen in Zusammenhang stehen, und wir haben uns deswegen, auch in Rücksicht auf die angekündigte Untersuchung von Hrn. Schugowitsch auf die folgenden Messungen beschränkt.

Tabelle 5.

Temp.	Λ				
	a	*b*	*c*	*d*	*e*
	0·005-norm. Phenolph. 0·009-norm. *NaOH*	0·01-norm. Phenolph. 0·009-norm. *NaOH*	0·025-norm. Phenolph. 0·009-norm. *NaOH*	0·05-norm. Phenolph. 0·009-norm. *NaOH*	0·009-norm. *NaOH*
0°	11·22	10·07	9·70	9·6	20·00
18°	20·40	18·30	17·48	17·20	35·44
30°	28·51	25·29	24·20	24·02	47·02
	0·005-norm. Phenolph. 0·01-norm. *NaOH*	0·01-norm. Phenolph. 0·01-norm. *NaOH*	0·025-norm. Phenolph. 0·01-norm. *NaOH*		0·01-norm. *NaOH*
18°	21·05	19·20	18·31	—	39·00
	0·005-norm. Phenol 0·01-norm. *NaOH*	0·01-norm. Phenol 0·01-norm. *NaOH*	0·025-norm. Phenol 0·01-norm. *NaOH*		0·01-norm. *NaOH*
18°	29·7	23·6	22·2	—	39·00

Aus diesen Zeilen ergibt sich zunächst, durch Vergleichung der Spalten *b* und *c*, dass ein Natriumsalz des Phenolphtaleïns, welches auf 1 Mol. Phenolphtaleïn 1 Mol. *NaOH* enthält, in $^1/_{100}$-norm. Lösung nur sehr wenig hydrolysiert sein kann, ein Resultat, welches auf die

[1]) Z. f. Elektroch. **14**, 510 (1908).

Messungen, welche neuerdings am Phenolphtaleïnnatrium in wässeriger Lösung angestellt worden sind[1,2,3] auch zu erwarten war, wenn man in 80%igem Alkohol nicht ganz andere Dissociationsverhältnisse annimmt wie in Wasser. Unter Annahme, dass die Rotfärbung von einem binären Salz $Na^{\cdot}Ph'$ herrührt, berechnete nämlich Mc Coy[1]) die Dissociationskonstante des Phenolphtaleïns zu $7{\cdot}5 . 10^{-11}$, Salm[2]) zu $8 . 10^{-10}$, Hildebrand[3]) zu $1{\cdot}7 . 10^{-10}$. Das Natriumsalz einer solchen Säure ist in 0·01-norm. Lösung zu etwa 3% hydrolysiert.

Bei erheblichem Überschuss von Phenolphtaleïn musste, also wie in Lösungen *c* und *d*, die Hydrolyse praktisch aufgehoben sein und die Werte dieser Lösungen für Λ müssten also Leitfähigkeiten des nicht hydrolysierten Salzes darstellen. Nun ist ersichtlich, dass unter diesen Voraussetzungen eine Lösung, welche in bezug auf Phenolphtaleïn, 0·005-norm., in bezug auf $NaOH$ aber 0·01-norm. ist, keine kleinere äquivalente Leifähigkeit zeigen kann als die, welche in der Mitte zwischen 0·01-norm. $NaOH$ und 0·01 $(Na + Ph)$ liegt, also 29·1.

Dass in dieser Hinsicht in alkoholischen Lösungen keine unvorhergesehenen Störungen eintreten, haben wir besonders durch eine Versuchsreihe an Phenol festgestellt. (Vgl. Tabelle 5, S. 507.) Allerdings fällt auch der Wert der ersten Spalte zu klein aus; indessen ist die Abweichung viel kleiner als bei Phenolphtaleïn. Wie nun Spalte *a* zeigt, liegt das äquivalente Leitvermögen sehr viel niedriger als der in Rede stehende Wert 29·1, nämlich bei 21·05. Es besagt dies, dass eine vollständigere Bindung der Base eingetreten ist, als sich mit der Voraussetzung, dass ein einbasisches Salz des Phenolphtaleïns vorliegt, vereinbaren lässt, und dass Phenolphtaleïn Salze mit zwei oder mehr Äquivalenten von starken Basen bilden muss. Dass beim (unveränderten) Phenolphtaleïn noch eine dritte saure Gruppe von erheblicher Stärke auftritt, ist ausgeschlossen wegen der regelmässigen Abnahme der Leitfähigkeit der 0·01-norm. $NaOH$ durch Phenolphtaleïnkonzentrationen von 0·001—0·005-norm. Die Bindung eines dritten Äquivalentes Base macht sich nur bei stärkerem Alkaliüberschuss bemerkbar.

Es ergibt sich also aus den vorstehenden Messungen der Leitfähigkeit in eindeutiger Weise der Schluss, dass Phenolphtaleïn als zweibasische Säure fungiert.

Sehr einfach lässt sich die Richtigkeit dieses Schlusses durch folgenden Versuch dartun. Man mischt 5 ccm einer 0·005-norm. $NaOH$-

[1]) Amer. Chem. Journ. **31**, 512 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 493 (1907).
[3]) Z. f. Elektroch. **14**, 351 (1908).

Lösung (in 80%igem Alkohol) mit je 5 ccm verschieden starker Lösungen von reinstem Phenolphtaleïn im gleichen Lösungsmittel. Man erkennt ohne Hilfe eines Kolorimeters deutlich, wie die Intensität der roten Färbung mit zunehmendem Überschuss an Phenolphtaleïn abnimmt. Gerade das Gegenteil wäre zu erwarten, wenn es sich um das teilweise hydrolysierte Salz einer einbasischen Säure handeln würde; durch das überschüssige Phenolphtaleïn würde nämlich die Hydrolyse vollständig zurückgedrängt werden müssen, die Konzentration des Salzes müsste steigen.

Liegt hingegen eine zweibasische Säure vor, und ist ihr Salz mit 1 Äquivalent Base farblos, dasjenige mit 2 Äquivalenten gefärbt, so wird das einbasische (ungefärbte) Salz um so mehr vorherrschen, je mehr Phenolphtaleïn im Überschuss vorhanden ist. Der erwähnte Versuch eignet sich geradezu als Vorlesungsexperiment, um Phenolphtaleïn als zweibasische Säure zu demonstrieren und bildet für sich einen Beweis für die mehrbasische Natur des Phenolphtaleïns.

Die angegebenen Messungen genügen, wie kaum erwähnt zu werden braucht, nicht, um die beiden Dissociationskonstanten des Phenolphtaleïns zu berechnen. In dieser Richtung sollen auch unsere Versuche hier nicht mehr fortgesetzt werden.

Es bleibt nur mehr übrig zu erwähnen, weshalb die Salzbildung bei drei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Die Veranlassung hierzu war die Beobachtung, dass alkalische Lösungen von Phenolphtaleïn mit sinkender Temperatur stark verblassen; bei 18° mässig stark gefärbte Lösungen werden bei — 50° fast vollkommen farblos[1]). Wir haben diese Erscheinung zuerst an ammoniakalischen Phenolphtaleïnlösungen beobachtet, und es war nicht ausgeschlossen, dass die beobachtete Farbenänderung, welche übrigens vollständig umkehrbar ist, durch eine Zunahme der Hydrolyse mit abnehmender Temperatur veranlasst war; über den Temperaturkoeffizienten der Hydrolyse in alkoholischer Lösung war noch gar nichts bekannt. Zunächst wurde diese Annahme durch unsere Messungen an Anilinsalicylat weniger wahrscheinlich, wo die Hydrolyse, wie gewöhnlich, mit steigender Temperatur etwas zunimmt. Ferner zeigen aber die Zahlen der Tabelle 4 unzweideutig, dass die Hydrolyse der Phenolphtaleïnsalze mit steigender

[1]) In wässeriger Lösung oder in Gegenwart von nur wenig Alkohol ist die Farbenänderung eine entgegengesetzte; infolge zunehmender Hydrolyse nimmt die Farbintensität mit steigender Temperatur ab. Vgl. hierzu auch Hildebrand, l. c., S. 352.

Temperatur nicht abnimmt, sondern ein wenig wächst. Endlich kann man das Verblassen der Farbe auch beobachten, wenn man durch Anwendung von Alkaliüberschuss den Einfluss der Hydrolyse eliminiert.

Lösungen von bestimmtem Gehalt an Phenolphtaleïn und Alkali zeigen bekanntlich eine um so schwächere Rotfärbung, je grösser der Alkoholgehalt des Lösungsmittels ist[1]). Man wird sich den Einfluss des Alkohols am besten durch die Annahme verständlich machen, dass das Gleichgewicht, welches zwischen den zweiwertigen chinoiden, roten und den zweiwertigen farblosen Ionen besteht, durch den Alkohol zugunsten der letztern verschoben wird. Dieser der chinoiden Struktur entgegenwirkende Einfluss des Alkohols muss dann mit steigender Temperatur stark abnehmen.

Dass die Farbe einer Lösung sich mit steigender Temperatur vertieft, ist eine ziemlich häufige Erscheinung, welche nicht notwendig mit chemischen Ursachen verknüpft zu sein braucht[2]).

Zusammenfassung.

Es werden folgende Messungen und Beobachtungen, angestellt mit 80%igem Alkohol, mitgeteilt:

1. Die Dissociationskonstante der Salicylsäure:

Bei	0°	18°	30°
$K.10^5$	1·81	1·86	1·88

2. Die Hydrolyse des Anilinsalicylates. Der nicht hydrolysierte Anteil $1-x$ beträgt:

Bei	0°	18°	30°
$1-x$	0·73	0·57	0·51

Daraus berechnet sich die Dissociationskonstante des Anilins bei 18° zu $K_A = 4.10^{-12}$, wenn man für das Lösungsmittel $K_W = 0{\cdot}6.10^{-16}$ annimmt.

3. Die Dissociationskonstante von Benzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd und Glukose.

4. Aus Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich unzweifelhaft, dass im roten Phenolphtaleïnsalz das Anion zweibasisch ist.

5. Die rote Farbe stark alkoholischer Lösungen von Phenolphtaleïnsalzen vertieft sich bei steigender und verblasst bei sinkender Temperatur.

---

[1]) Hierauf hat wohl Menschutkin zuerst aufmerksam gemacht. [Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 315 (1883)].

[2]) Vgl. z. B. Kastle, Chem. News **82**, 90 (1900).

Bücherschau.

O. D. Chwolson, Traité de physique, traduit par E. Davaux. Édition revue et considérablement augmentée par l'auteur, suivie de notes sur la physique théorique par E. Gosserat et F. Gosserat, avec une préface de E. H. Amagat. Tome I, 4. fasc. Acoustique. S. 873–1073. Paris, A. Hermann 1908.

Mit diesem Hefte liegt der Abschluss des ersten Bandes der französischen Ausgabe des rühmlichst bekannten Werkes vor. Da über die deutsche Ausgabe reichlich Bericht erstattet worden ist, so darf der Hinweis auf die vorliegende französische genügen, die in einigen Beziehungen noch weitere Vorzüge der deutschen gegenüber besitzt. *W. O.*

Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik, welche an der K. K. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angewendet werden, von J. M. Eder. Siebente Auflage. XVIII + 253 S. Halle a. S., W. Knapp 1908. Preis M. 3.—.

Durch die schnell sich wiederholenden Neuauflagen hat dieses brauchbare Büchlein den besondern praktischen Vorzug, dass es in die in einer so schnell anwachsenden Technik, wie die vorliegende, besonders wichtige Berücksichtigung des Neuentstandenen neben dem Altbewährten bald durchführen kann. Dass auch diese neuen Dinge ihrerseits bereits vielfach erprobt worden sind, bevor sie aufgenommen werden, versteht sich bei der bekannten gewissenhaften Arbeitsweise des Verfassers von selbst. Und schliesslich ist der Preis dieses zuverlässigen Atelier- und Laboratoriumsgenossen so gering, dass man nicht zögert, sich die neuen Auflagen auch immer wieder anzuschaffen. *W. O.*

Physikalische Chemie und Medizin. Ein Handbuch, herausgegeben von A. v. Koranyi und P. F. Richter. Zweiter Band. VII + 484 S. Leipzig, G. Thieme 1908. Preis M. 10.—.

Der zweite Band dieses umfassend angelegten Handbuches enthält die Abteilungen III—IV, welche die Anwendungen der physikalischen Chemie auf Pathologie, auf Pharmakologie, auf Balneologie und die physikalische Chemie der Kolloide enthalten. Abteilung III bringt eine technische Einleitung über Bestimmungen der Leitfähigkeit, der Gefrierpunktserniedrigung und der Brechungskoeffizienten von J. Bence, Pathologie der Respiration von A. Löwy, des Kreislaufes von A. v. Koranyi, Magen- und Darmerkrankungen von H. Strauss, Nieren von A. v. Koranyi und P. F. Richter. Der pharmakologische Teil ist von K. Spiro bearbeitet, die physikalische Chemie der Mineralwässer von M. Roloff, die Balneotherapie von F. Frankenhäuser, die Kolloide von L. Michaelis.

Ein Überblick über die sehr ungleiche Ausdehnung dieser verschiedenen Teile lässt erkennen, wie ungleich die neuen Hilfsmittel der Wissenschaft in die

vorhandenen Gebiete vordringen. So überrascht ganz besonders der geringe Umfang, den die Beziehungen der physikalischen Chemie zur Pharmakologie einnehmen: er beträgt in der hier vorhandenen Darstellung 44 Seiten, und diese werden grossenteils durch eine Darstellung allgemeiner Verhältnisse (Diffusion, osmotischer Druck usw.) eingenommen. Das bedeutet, dass hier ein mit modernem Rüstzeug ausgestatteter Taucher im Vollen arbeiten und grosse Schätze heraufholen kann. Denn dass die Probleme der Pharmakologie und Toxikologie eine mannigfaltige und tiefgehende Beleuchtung durch die modernen Begriffe des Gleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit, insbesondere auch der Katalyse erfahren können, ist für jeden zweifellos, der nur einen Blick in sie getan hat. So bietet beispielsweise die Anwendung der Katalyse auf das Giftproblem unmittelbar die reizvollsten Aufgaben dar.

Allgemein lässt das auch der vorliegende Band erkennen, mit welchem Eifer sich die Medizin der neuen Hilfsmittel bemächtigt hat. Musste hierbei auch manche allzu schnell gefasste Hoffnung begraben werden, so kommt doch bei frischem Wagen immer noch viel mehr heraus, als bei ängstlicher und träger Zurückhaltung. Und so sind diese Darstellungen aus der angewandten physikalischen Chemie nach mehreren Seiten äusserst lehrreich. *W. O.*

Versuch einer Bewertung chemischer Theorien von A. Benrat. 43 S. Heidelberg, C. Winter, 1908. Preis M. 1.20.

Es wird eine kurze, sachgemässe Beschreibung des Wesens der Hypothesen gegeben, denen im Sinne Machs und des Berichterstatters Zweckmässigkeit aber nicht Richtigkeit gegebenenfalls zugeschrieben werden dürfe. In diesem Sinne wird von der Hypothese die Vermutung (vom Berichterstatter Protothese genannt) unterschieden, welche sich bewahrheiten lässt. Soviel sich der Berichterstatter erinnern kann, ist dies das erste Mal, dass dieser wesentliche Unterschied von einem andern verstanden worden ist; die frühern Kritiker des Protothesebegriffes hatten frisch und froh behauptet, er sei von dem der Hypothese überhaupt nicht verschieden.

Im Lichte dieser Betrachtungen wird die Phlogistontheorie erörtert und nachgewiesen, dass sie vom Standpunkte der damaligen Elementenlehre ganz berechtigt war. Der am Schlusse dieses Abschnittes eingeführte Gegensatz Atomistik-Energetik ist missverständlich und besteht überhaupt nicht, da die Energetik keine Hypothese, sondern eine Methode ist.

Es folgt ein Abschnitt über die Ermittlung der Atomgewichte und einer über die Entwicklung der Systematik; Darlegungen über die Theorie der Lösungen machen den Beschluss. Die zuletzt dargelegten Betrachtungen, wonach die elektrolytische Dissociationstheorie mit dem zweiten Hauptsatze im Widerspruch stehen sollen, bedarf der Revision an der Hand der bekannten Betrachtungen Maxwells über die Wehrlosigkeit des zweiten Hauptsatzes gegen die Tätigkeit der Dämonen.

Das Schriftchen führt den jungen Verfasser als einen eifrigen und gewissenhaften Denker in dem noch wenig gepflegten Felde der chemischen Erkenntniskritik ein und lässt für die Zukunft erfreuliche Früchte von ihm erhoffen.

W. O.

Über den Zustand des gelösten Jods.

Von

Percy Waentig.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 09.)

Einleitung.

Die auffällige Verschiedenheit der Färbung von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln hat sehr bald, nachdem auf Grund der osmotischen Theorie geeignete Untersuchungsmethoden vorlagen, zur Untersuchung gerade dieser Lösungen angeregt. Beckmann[1]) zeigte schon 1889 durch ebullioskopische Bestimmungen, dass die hauptsächlich von den Physikern[2]) zur Erklärung der Erscheinung herangezogene Verschiedenheit der Molekulargrösse des Jods in Lösungen von ungleicher Farbe tatsächlich nicht nachweisbar war, da die berechneten Molekulargewichte in den braunen und violetten Lösungen sich innerhalb der Fehlergrenze als identisch erwiesen. Das abweichende Ergebnis gleichartiger Untersuchungen von Gautier und Charpy[3]), Paternò und Nasini[4]) und M. Loeb[5]), die Moleküle bis zum Molekulargewicht J_4 gefunden zu haben glaubten, erforderte allerdings eine eingehende Wiederholung der Versuche gemeinsam mit A. Stock[6]), in denen der bei den ebullioskopischen Bestimmungen durch die Flüchtigkeit des Jods sich ergebende systematische Fehler durch Anbringung einer Korrektionsgrösse beseitigt wurde, und die Befunde überdies durch kryoskopische Versuche ergänzt, bzw. bestätigt wurden. Die zu hoch gefundenen Molekulargewichte von Jod in Benzol fanden in dem Nach-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 76 (1889).

[2]) E. Wiedemann, Wied. Ann. 41, 299 (1890); H. Ebert, Sitzungsber. der phys.-chem. Soc., Erlangen, 1899, S. 3.

[3]) Compt. rend. 110, 189 (1890).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2153 (1888).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 606 (1888).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 107 (1895).

weis der Bildung von festen Jod-Benzollösungen eine hinreichende Erklärung. Auch die von G. Krüss und Ed. Thiele[1]) ungefähr in derselben Zeit ausgeführten ebullioskopischen und kryoskopischen Bestimmungen an Jodlösungen bestätigten im allgemeinen den Befund von Beckmann. Ausserdem sind noch von W. Nernst[2]) nach der Methode der relativen Löslichkeitsbeeinflussung und von J. Hertz[3]) derartige Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt worden, und es sind in neuester Zeit endlich durch Beckmann, Liesche und Gabel[4]) bei genauer Ermittlung der Korrektionsgrösse α eine grosse Reihe der Messungen wiederholt worden, so dass über Exaktheit und Allgemeinheit des ursprünglichen Befundes ein Zweifel nicht bestehen kann.

Zur Erklärung der Verschiedenfarbigkeit der Lösungen nahmen Beckmann und Stock das Vorhandensein von Additionsverbindungen von Jod und dem Lösungsmittel an, womit die beobachtete Konstanz des Verhältnisses von Jodkonzentration im Dampf und in der flüssigen Phase des siedenden Gemisches nicht im Widerspruch stehe, sondern nach Nernst[5]) durch das Massenwirkungsgesetz gefordert werde. Um ihre Auffassung zu stützen, verglichen sie die Jodpartialdrucke gleichkonzentrierter (1%-) Lösungen verschiedener Färbung, aber von annähernd gleichem Siedepunkt und fanden, dass diejenigen über den braunen Lösungen geringer waren als die über den violetten. Auch durch Untersuchung der Absorptionsverhältnisse der Jodlösungen im Ultraviolett versuchte Beckmann in Gemeinschaft mit W. Demmering[6]) die Annahme von Additionsverbindungen in den braunen Lösungen wahrscheinlich zu machen. A. Hantzsch und A. Vagt[7]) haben später Versuche veröffentlicht, die sehr zugunsten dieser Auffassung sprachen. Sie bestimmten das Verteilungsverhältnis von Jod in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln, die einmal Jod mit verschiedener Farbe lösten, das andere Mal gleichfarbige Lösungen lieferten, bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen und fanden, dass im ersten Fall mit steigender Temperatur und mit steigender Konzentration dieses zugunsten der violetten Phase zunahm, während es im andern konstant blieb. Diese auffällige Abhängigkeit des Verteilungsverhält-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **7**, 52 (1894).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 31 (1890).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 358 (1890).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 555 (1907).

[5]) Vgl. Theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 464.

[6]) Dissertation, Leipzig 1898.

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 705 (1901); vgl. auch Hantzsch und Sebald, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 258 (1899).

nisses von Konzentration und Temperatur konnte durch einen mit steigender Temperatur und Verdünnung zunehmenden Zerfall einer in den braunen Lösungen gebildeten Additionsverbindung erklärt werden. Ferner bestimmte D. Strömholm[1]) die Löslichkeit von Jod und einer andern Jod abgebenden Substanz $(CH_3)_4NJ_9$ einmal in den reinen Lösungsmitteln und dann nach Zusatz gewisser Mengen solcher Flüssigkeiten, die Jod violett, bzw. braun lösen, und ermittelte das Verhältnis der Sättigungskonzentrationen für jeden Stoff. Er fand, dass bei Zusatz eines das Jod violett lösenden Mittels diese Verhältnisse für beide Stoffe gleich waren, bei Zusatz eines braun lösenden Stoffes dagegen verschieden, und zwar in dem Sinne, dass der löslichere Stoff eine geringere Löslichkeitszunahme zeigte. Die Theorie verlangt nun, dass bei solchem Verhalten Addition zwischen dem zugesetzten Lösungsmittel und dem Jod eintritt. Ferner ist hier zu nennen die Beobachtung von Gautier und Charpy[2]), dass violette und braune Jodlösungen ausserordentlich verschieden auf Bleiamalgam wirken, was sie freilich auf Grund ihrer unrichtigen Molekulargewichtsbestimmungen verkehrt deuten. Auch haben Beckmann und Stock gezeigt, dass die grössere Löslichkeit des HgJ_2 in den das Jod braun lösenden Mitteln von Bedeutung für die Reaktion ist (loc. cit. S. 127, 130). Weiter will Carcano[3]) festgestellt haben, dass die violetten Lösungen von Jod im Gegensatz zu den braunen die Haut nicht angriffen. Gelegentlich einer in Gemeinschaft mit O. Denstorff[4]) angestellten Untersuchung über die Anlagerung der Halogene und Perhalogenwasserstoffsäuren an organische Sauerstoffverbindungen ist auch A. Hantzsch[4]) noch einmal auf die Jodlösungen zurückgekommen. Es konnte nämlich im besondern gezeigt werden, dass eine Lösung von Jod und Dimethylpyron in Äthylenbromid, die nachweislich das Dimethylpyronjodid enthielt, braungefärbt war, womit der direkte Beweis der Existenz brauner Jodadditionsprodukte in Lösung geliefert war. A. Lachmann[5]) hat die Auffassung, dass es sich bei den braunen Lösungen von Jod um eine Verbindung von Gelöstem mit dem Lösungsmittel handele, durch die Natur des Lösungsmittels zu stützen gesucht. Er prüfte eine grosse Anzahl organischer Flüssigkeiten auf die Farbe, mit der sie Jod lösen, und fand, dass alle, die einen „ungesättigten Charakter“ hatten, braun, die andern

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 721 (1903).

[2]) Compt. rend. **110**, 654 (1890).

[3]) Boll. Chim. Farm. **47**, 5 (1908), ref. Chem. Zentralbl. 1908, I, 1076.

[4]) Lieb. Ann. **349**, 1 (1906).

[5]) Journ. Amer. chem. Soc. **25**, 50 (1903).

violett gefärbt wurden. Alle Zwischenfarben glaubte er auf ungenügende Reinigung der Lösungsmittel zurückführen zu können, und zeigte zum Beweis hierfür, dass eine nur 3·5% Alkohol enthaltende Chloroformlösung vollständig braun gefärbt sei, während noch eine solche mit 0·2% Alkohol diesen durch eine rötlichere Färbung erkennen liess. Amyl- und Äthylenbromid liefern erst nach sorgfältiger Reinigung violette Lösungen. Lösungen in gewissen Nitroverbindungen mit ihrer violetten Farbe bilden allerdings eine Ausnahme seiner Theorie. Eine ähnliche Auffassung hat auch schon Vaubel[1], der darauf hinwies, dass die violetten Lösungsmittel hauptsächlich unter den Kohlenwasserstoffen und ihren Halogenderivaten, die braunen in erster Linie unter den *O*- und *N*-haltigen Flüssigkeiten zu suchen seien. Arctowski[2]) fand anderseits für die Löslichkeit des Jods in dem violett lösenden CS_2 keinen stetigen Verlauf der Löslichkeitskurve und schloss darauf auf die Bildung von Additionsverbindungen des Jods auch in diesem Mittel. Endlich hat L. Bruner[3]) die Löslichkeit von Jod in Mischungen organischer Lösungsmittel ermittelt. Da er jedoch von der Ansicht ausgeht, dass in diesem Falle „die Bildung von Molekularverbindungen am meisten den heutigen Anschauungen widersprechen würde", so kommt er zu keinem Ergebnis, das für die vorliegende Untersuchung von Belang ist[4]).

Auffallenderweise hat die nähere optische Untersuchung der Jodlösungen zu derartigen Folgerungen nicht geführt. Unter den ersten haben wohl Liveing und Dewar[5]) violette Jodlösungen optisch untersucht und ihr Spektrum mit dem des Dampfes verglichen. Sie fanden die Absorptionsgrenze nach dem brechbaren Ende des Spektrums hin in den verschiedenen Medien nicht identisch. Gautier und Charpy[6]) unterscheiden nach ihren optischen Versuchen vier Arten von Jodlösungen und beschreiben sie wie folgt: „Pour les solutions violettes on obtient un spectre, qui se rapproche de la vapeur d'iode, mais dans laquelle la bande obscure commence dans le jaune et empiète un peu plus sur le bleu qu'il n'a lieu avec la vapeur d'iode, pour les groupes suivants le déplacement de la bande obscure du côté du violet s'accen-

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **6**, 392 (1894).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 145 (1898).

[4]) Vgl. auch zur Frage der Natur dieser Lösungen die Diskussion Abegg-van 't Hoff, Z. f. Elektroch. **7**, 677 (1902).

[5]) Proc. Roy. Soc. **35**, 71 (1883).

[6]) Compt. rend. **110**, 189 (1890).

tue: elle va du vert à l'indigo pour le deuxième, du milieu du vert au violet pour le troisième, enfin pour le quatrième elle couvre entièrement le bleu et le violet". Rigollot[1]) glaubte, bei den violetten Jodlösungen eine Abhängigkeit der Farbe der Lösung von dem Molekulargewicht des Lösungsmittels in dem Sinne feststellen zu können, dass die Lage des Absorptionsmaximums mit Zunahme des Molekulargewichtes nach längern Wellen wandert, während der Bruchteil des an dieser Stelle absorbierten Lichtes abnehme. Krüss und Thiele[2]) führen die optischen Untersuchungen, die sie anstellen, zu der Auffassung, die allerdings bereits mit ihren eigenen kryoskopischen und ebullioskopischen Untersuchungen im Widerspruch steht, dass es sich bei den verschieden gefärbten Jodlösungen um Polymerisationserscheinungen handele, in Übereinstimmung mit Wiedemann[3]), der zuerst über die Temperaturempfindlichkeit der Farbe der Jodlösungen berichtete und als Ursache dafür den Zerfall, bzw. die Bildung polymerer Jodmoleküle ansah. Die Kundtsche Regel konnte nicht zur Erklärung herangezogen werden, denn die Farbänderungen, die bei Temperaturerhöhung eintraten, erfolgten teilweise im entgegengesetzten Sinn und waren ungleich grösser als die, welche aus rein physikalischen Gründen zu erwarten gewesen wären. Das Ergebnis, zu dem eine Prüfung des Beerschen Gesetzes durch Thiele[4]) an Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Paraldehyd und Eisessig führte, kann wegen einer Unstimmigkeit zwischen Tabellen und graphischer Darstellung nicht in vollem Umfang erkannt werden. Sicher ist, dass das Gesetz sich in allen Fällen als ungültig erwies und den Verfasser zu keiner Änderung seiner Auffassung führte. Auch Coblentz'[5]) genaue und eingehende optische Messungen an Jodlösungen veranlassen den Autor nicht, bestimmte Folgerungen über den Zustand des Jods daraus zu ziehen, vielmehr schliesst er seine Betrachtung über das bisher in dieser Frage Geleistete mit der pessimistischen Bemerkung: „The question of the exact composition of iodine in solution remains unsolved". Er untersucht die violetten Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff und Chloroform und die braunen in Alkohol und Eisessig, ausserdem die Absorptionsspektren des flüssigen und des festen Jods, und zwar im sichtbaren und ultraroten Gebiet.

Zieht man das Fazit aus dieser historischen Betrachtung, so kann

[1]) Compt. rend. **112**, 38 (1891).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **7**, 52 (1894).
[3]) Wied. Ann. **41**, 299 (1890).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 147 (1895).
[5]) Physic. Rev. **16**, (1903) und **17**, 51 (1903).

man sich glücklicherweise der obigen Bemerkung von Coblentz bei Berücksichtigung aller Tatsachen nicht ganz anschliessen. Es kann als sicher erwiesen gelten (Beckmann), dass das Jod in Lösung nicht sich polymerisiert oder dissociiert, und es ist wahrscheinlich gemacht (Hantzsch), dass entsprechend der ebenfalls zuerst von Beckmann ausgesprochenen Ansicht die braunen Jodlösungen Additionsverbindungen von Jod mit dem Lösungsmittel enthalten. Anderseits erscheint es aber wünschenswert, die optischen Eigenschaften der Jodlösungen von diesem Standpunkt aus noch einmal zu untersuchen, zumal gerade in neuerer Zeit die experimentellen und theoretischen Grundlagen für derartige Arbeiten weitgehende Förderung erfahren haben. Hat doch der Satz, der schon als die Grundlage der Arbeiten Hartleys, Vernons und vieler andern Autoren zu gelten hat[1]), dass das Lösungs-Absorptionsspektrum eines chemisch unveränderlichen Komplexes[2]) im allgemeinen nur sehr wenig mit den Eigenschaften des Lösungsmittels, mit der Temperatur und Verdünnung (Beersches Gesetz) sich ändert, gerade in neuester Zeit durch Hantzschs[3]) gemeinschaftlich mit R. H. Clark und P. Robertson ausgeführte Untersuchungen des Chromat-, Dichromat-, Permanganat- und Cupriammoniumkomplexes volle Bestätigung erfahren.

Als zweckmässiger Ausgangspunkt für eine optische Untersuchung der Jodlösungen erschien die neben der Verschiedenheit der Färbung auffallendste optische Eigenschaft derselben, die E. Wiedemann zuerst beobachtete, nämlich die starke Veränderlichkeit ihrer Färbungen mit der Temperatur. Die Annahmen, die sich auf Grund der nähern Prüfung dieser Erscheinung über die Natur der Lösungen machen liessen, haben wir mit einer grössern Anzahl anderweitiger physikalisch-chemischer Beobachtungen an Jodlösungen in Einklang zu bringen gesucht und sind so zu Schlüssen gelangt, die zu dem Ergebnis führten, dass alle Lösungen von Jod in organischen Mitteln aufzufassen sind als Gleichgewichte von der allgemeinen Form:

$$Lm + J_2 \rightleftarrows LmJ_2,$$

in denen je nach der Natur des Lösungsmittels die Additionsverbindung

---

[1]) Vgl. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. III, Kap. 2 und 3.

[2]) Als unwesentliche Veränderungen sind nach Hantzsch auch die Einführungen „farbloser“ Radikale sowie die Ionisation anzusehen. Zu letzterer Frage ist besonders auch von G. Rüdorf (Lichtabsorption in Lösungen, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge von J. B. Ahrens, XII) Stellung genommen.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **41, 1216** (1908); **41,** 4328 (1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **63,** 367 (1908).

in sehr verschiedener, aber in so gut wie allen Fällen in nachweisbarer Menge vorhanden ist.

Zunächst werde über die zum Teil unter Mitwirkung von Herrn A. Hermsdorf ausgeführten Versuche in dieser Richtung näheres mitgeteilt.

I. Zur Methode.

Das optische Untersuchungsverfahren, das angewandt wurde, war dasjenige der photographischen Fixierung der Spektra, das zweifellos vor jeder subjektiven Untersuchungsmethode viele Vorteile voraus hat und im ultravioletten Gebiet die einzig praktikable ist. Da es sich zunächst darum handelte, eine möglichst grosse Anzahl verschiedener Lösungen durch das sichtbare und ultraviolette Gebiet hindurch zu untersuchen und ihr Absorptionsspektrum in einem möglichst grossen Temperaturintervall kennen zu lernen, so wurde, abgesehen von einer Anzahl später erwähnter Versuche, darauf verzichtet, die Absorptionskurven jeder einzelnen Lösung nach der von Hartley erdachten und von Baly[1]) und seinen Mitarbeitern verbesserten Methode für eine grössere Anzahl von Temperaturen festzustellen, und ich begnügte mich, die Spektra jeder Lösung bei einer geeigneten Konzentration bei Zimmertemperatur und zwei extremen Temperaturen aufzunehmen. Und zwar erfolgten die Aufnahmen bei Zimmertemperatur in jedem Fall sowohl vor als nach der Abkühlung, bzw. Erwärmung der Lösung, um zu erweisen, dass die erfolgten Temperaturänderungen keine dauernde Veränderung des Spektrums bedingt hatten, der sie verursachende Vorgang also ein umkehrbarer sei. Natürlich mussten bei den Aufnahmen im Ultraviolett auch das spektrale Verhalten der Lösungsmittel und der Einfluss der Temperaturänderung auf ihr Spektrum ermittelt werden.

Das verwendete Spektroskop war ein solches der Konstruktion von Bunsen und Kirchhoff, dessen Okularrohr durch ein photographisches Objektivrohr mit Kasettenschieber ausgetauscht werden konnte. Breite und Länge der entworfenen Spektrumbilder war derart, dass es möglich war, auf 6×9-Platten 14 Aufnahmen des Spektrums nacheinander und untereinander aufzunehmen. Für die Aufnahmen im sichtbaren Teil diente ein Flintglasprisma, für diejenige im Ultraviolett ein Cornusches Quarzprisma und Quarzflussspatachromate als Linsen im Kollimator und Objektivrohr, die zwar ziemlich lichtschwach waren, dafür aber das Schrägstellen der Platten unnötig machten. Die Auf-

---

[1]) Spektroskopie, Berlin, J. Springer 1908, S. 320ff.

nahmen mit dem Flintglasprisma waren erforderlich, da die Dispersion des Cornuschen Prismas zu gering war, um damit Bestimmungen auch von nur einiger Genauigkeit ausführen zu können. Als Platten dienten für die Aufnahmen im Ultraviolett Dr. Schleussners Momentplatten, für den sichtbaren Teil die orthochromatischen Isolarplatten der Aktiengesellschaft f. Anilinf.-Fabrikation, für eine grössere Anzahl Aufnahmen auch die noch im Rot gut empfindlichen sogen. „Spektralplatten" der Firma: Wratten & Wainright, St. Croydon. Sie bedeuten zweifellos auf dem Gebiet der Fabrikation farbenempfindlicher Platten einen grossen Fortschritt[1]); leider aber erschien uns die Empfindlichkeit der Platten, auch wenn sie aus einem Paket stammten, nicht immer gleichwertig, so dass beim Vergleich verschiedener Platten Vorsicht geboten ist, was ja auch bis zu einem gewissen Grade für andere Plattensorten gilt. Als Lichtquelle benutzten wir in allen Fällen den Induktionsfunken zwischen Eisenelektroden, der von einem grössern Induktorium unter Parallelschaltung zweier Leydener Flaschen erzeugt wurde und auch für das sichtbare Gebiet eine völlig ausreichende Lichtquelle bietet. Der Strom im Sekundärkreis wurde mit einem Hitzdrahtinstrument gemessen und betrug bei allen zu vergleichenden Versuchen 1·9, bzw. 2·75 Amp. Der Primärstrom wurde von der 110 Volt Spannung des städtischen Netzes unter Einschaltung eines Regulierwiderstandes abgenommen. Die Belichtungsdauer betrug für die Versuche im Ultraviolett zehn Sekunden, für die Aufnahme im sichtbaren Gebiet musste sie über fünf Minuten ausgedehnt werden, bei den Spektralplatten betrug sie im allgemeinen drei Minuten.

Konzentration und Zusammensetzung des Entwicklers, Entwicklungsdauer und Zusammensetzung des Fixierbades waren für zu vergleichende Versuche stets dieselben. Die Spektralplatten bedürfen laut Vorschrift einer Entwicklungszeit von 130 Sekunden.

Da die Lösungen möglichst extremen Temperaturen ausgesetzt werden sollten, die oft erheblich über den Siedepunkten der Lösungsmittel lagen, so musste von den üblichen gekitteten Küvetten mit planparallelen Wänden abgesehen, und die Lösungen in Röhren eingeschmolzen werden. Für die Versuche im sichtbaren Teil dienten hierzu Glasröhren, die möglichst optisch klar und von möglichst gleichem Lumen (10 mm) waren. Zu den Versuchen im Ultraviolett wurden die Lösungen

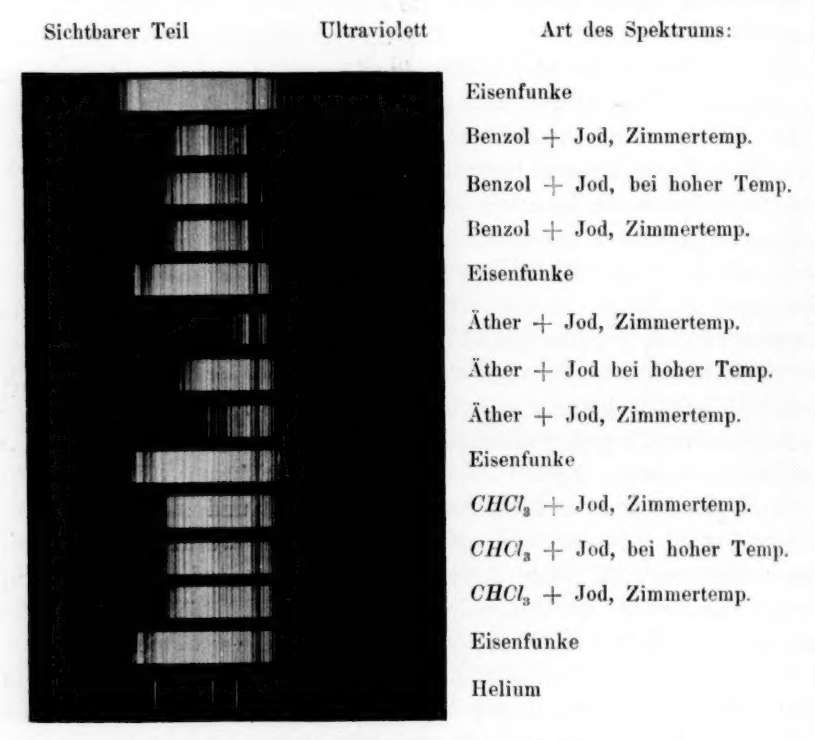
[1]) Vgl. die auf Veranlassung von Kayser mit diesen Platten ausgeführten spektrophotographischen Arbeiten: C. J. O. Meisenbach, Unters. über d. roten Teil des mit $CaCl_2$ erzeugten Bogenspektrums; V. Haller, Unters. über d. langwelligen Teil des *Ba*-Spektrums. Zeitschr. f. wissensch. Photogr. usw. **6**, 217 u. 258 (1908).

in möglichst klare und etwas starkwandige Quarzrohre von gleichem Lumen eingeschmolzen, die von der Firma W. C. Heraeus geliefert waren. Dadurch, dass das Licht mit Hilfe von geeigneten Linsen etwas konvergent die Absorptionsröhre traf und nach dem Austritt aus der Röhre durch weitere Linsen wieder parallel gemacht wurde, konnten solche Röhren verwendet werden, ohne dass, wie das beigefügte Bild einer Versuchsplatte ergibt, die Güte der Sprektra darunter litt. Röhren aus Uviolglas, die ja in jeder Weite und zu billigem Preise im Handel zu haben sind, hatten sich leider als ungenügend durchlässig erwiesen.

Die Erhitzung der Absorptionsröhren erfolgte zunächst in den nach Beckmann von der Berliner Porzellanmanufaktur für ebullioskopische Bestimmungen hergestellten Dampfmänteln aus Porzellan mit Beobachtungsfenster, in denen geeignete Flüssigkeiten zum Sieden erhitzt wurden. In diesem Siedemantel befand sich zunächst ein unten geschlossenes, an der Stelle des Aus- und Eintrittes der Lichtstrahlen mit einer genügend weiten Öffnung versehenes Eisenrohr von 3 cm Durchmesser, in welches das Absorptionsrohr, in einer Führung gleitend so eingesenkt werden konnte, dass es immer wieder in dieselbe Lage gebracht werden konnte. Das Eisenrohr diente als Schutz gegen Explosionen der wie gesagt oft unter erheblichem Drucke (bis ca. 20 Atm.) stehenden Röhren. Später bin ich von der Erhitzung der Röhren in dem Beckmannschen Siedemantel abgegangen und habe das Eisenschutzrohr direkt elektrisch geheizt. Das Rohr wurde zunächst mit einer isolierenden Schicht Asbest umgeben, und auf diese in ca. $^3/_4$ Länge des Rohres ein Nickeldraht von geeigneter Länge und Stärke aufgewickelt. Darauf wurde der Draht mit so viel einer wärmeschützenden Schicht Asbest umgeben, dass die beim Durchschicken des Stromes in dem Rohr erzeugte Temperatur in allen Teilen annähernd dieselbe war. Die zur Erzielung bestimmter Temperaturen in dem Heizrohr erforderlichen Watt wurden darauf durch Eichung mit Ampère- und Voltmeter ein für alle mal festgestellt, und es war bei den Versuchen nur erforderlich, mit Hilfe eines Regulierwiderstandes die erforderlichen Ampères durch den Ofen zu schicken, um in kurzer Zeit die gewünschte Temperatur zu haben. Ausserdem war natürlich diese Vorrichtung kompendiöser als die vorher beschriebene.

Die Abkühlung erfolgte in einem Bade von Petroläther, der für ultraviolette Strahlen ausreichend durchlässig ist. Er befand sich in einem gut wirkenden Dewargefäss und wurde mittels einer kupfernen Kühlschlange, durch die flüssige Luft in der üblichen Weise gepresst wurde, auf die erforderliche niedere Temperatur gebracht. Die Windungen

der Kühlschlange waren an den erforderlichen Stellen natürlich so weit, dass sie den Durchgang des Lichtes nicht hinderten. Um ein Trübwerden der Badflüssigkeit völlig zu vermeiden, war das Dewargefäss mit einem Korkdeckel verschlossen, der ausser derjenigen für das Luftzuleitungsrohr nur noch eine kleine Öffnung für das die Badtemperatur messende Pentanthermometer und endlich eine solche in der Mitte be-



Positiv einer Platte mit Spektrenaufnahmen.

Fig. 1.

findliche zur Einführung der Absorptionsröhre besass. Das Kupferrohr war an dem Ende, an dem die verdampfte Luft ausströmte, unterhalb des Deckels abgeschnitten, so dass beim Betrieb fortwährend ein Strom kalter, völlig trockner Luft durch eine weitere kleine Öffnung des Deckels austrat und so das Eindringen von Luftfeuchtigkeit wirksam hinderte.

Von einer Untersuchung der Lösungen bei tiefen Temperaturen im Ultraviolett musste experimenteller Schwierigkeiten halber abgesehen werden.

Als Vergleichsspektrum zur Bestimmung der Absorptionsgrenze eines

Lösungsspektrums diente im sichtbaren Teil dasjenige des Heliums[1]) in einer Geisslerschen Röhre, im Ultraviolett das Spektrum einer Quarzquecksilberlampe mit Amalgamfüllung[2]).

Es wurde nun bei der Untersuchung stets so verfahren, dass zunächst das Spektrum der Lichtquelle unter Einschaltung einer leeren Absorptionsröhre in den Strahlengang aufgenommen wurde. Darauf wurden nacheinander die Spektra der Lösung bei Zimmertemperatur, bei der zu untersuchenden extremen Temperatur und endlich — nach völliger und langsamer Wiederherstellung des anfänglichen Zustandes — noch einmal bei Zimmertemperatur aufgenommen. Da im ganzen Platz für 14 Spektra auf jeder Platte vorhanden war, so konnten auf einer solchen Platte im allgemeinen drei Lösungen in der oben geschilderten Weise untersucht werden. Am Ende jeder Versuchsreihe wurde noch einmal die Lichtquelle zur Kontrolle von Platte und Funken photographiert. Das Vergleichsspektrum schloss die Spektraserie jeder Platte ab. Im Ultraviolett war es natürlich erforderlich, auch das Absorptionsspektrum des Lösungsmittels und dessen Temperaturveränderlichkeit festzustellen. Diese wurde genau in der gleichen Weise ermittelt.

Für Schlussfolgerungen wurden naturgemäss nur solche Versuche herangezogen, bei denen Umkehrbarkeit der spektralen Veränderung in der oben definierten Weise konstatiert werden konnte. Dies war vor allen bei den Erhitzungsversuchen — worauf an anderer Stelle zurückzukommen sein wird — keineswegs immer der Fall. Dann wurde gewöhnlich der Versuch bei tiefern Temperaturen wiederholt und so ermittelt, ob überhaupt eine merkliche umkehrbare Änderung des Spektrums durch Temperaturerhöhung erzielt werden könnte.

Für die Reinheit der Lösungsmittel, insbesondere ihre Trockenheit, war die Abkühlung auf tiefe Temperaturen in vielen Fällen ein sehr gutes Kriterium. Viele der Lösungen, die noch Spuren der Feuchtigkeit enthielten, trübten sich dabei. Es erwies sich aber oft als unausführbar, die Lösungsmittel unter Anwendung von Trockenmitteln und Destillation von den letzten Spuren Wasser zu befreien. In allen Fällen führte die folgende Methode zum Ziel. Ein kleines Destillierkölbchen mit seitlichem Ansatzrohr wurde mit einer bestimmten Menge des zu untersuchenden Lösungsmittels und einem geeigneten Trockenmittel (meist P_2O_5) beschickt, darauf in das Absorptionsrohr ein kleines Glasgefässchen aus dünnwandigem Glas, welches das abgewogene, trockene Jod eingeschmolzen enthielt, und eine massive grössere Glaskugel eingebracht und beide Ge-

[1]) Vgl. Tschermack, Pflügers Archiv für die gesamte Physiologie **88**, 95 (1901).
[2]) L. Arons, Ann. d. Physik [4] **23**, 176 (1907).

fässe durch das seitliche Ansatzrohr des Kölbchens zusammengeschmolzen. Darauf wurde das Ganze unter häufigem Umschütteln mehrere Tage sich selbst überlassen, schliesslich das Lösungsmittel in die Absorptionsröhre überdestilliert und diese abgeschmolzen. Durch kräftiges Schütteln zerschlug sich leicht das dünnwandige, das Jod enthaltende Glasgefäss an der Glaskugel, und die Lösung erfolgte. Derartig gefüllte Röhren blieben auch bei den tiefsten Temperaturen bis zu ihrem Schmelzpunkt völlig klar.

Dass Lösungsmittel und Jod in möglichster Reinheit angewandt wurde, versteht sich von selbst. Wie vorsichtig man bei der Beurteilung der färbenden Eigenschaften eines Lösungsmittels sein muss, hat ja schon Lachmann[1]) dargelegt. Erhebliche Unregelmässigkeiten sind vor allem beim Chloroform beobachtet worden. Es ergab sich nämlich, dass anscheinend unabhängig von dem Reinheitsgrad des Jodes und des Lösungsmittels beim Zusammenbringen der Komponenten, oft aber auch erst, nachdem die zunächst normal gefärbte Lösung Wochen und Monate lang gestanden hatte, statt der üblichen violetten, braune Lösungen sich bildeten. Es ist uns leider nicht gelungen, den Grund für diese anormale Färbung festzustellen. Weder auf die Anwesenheit von Verunreinigungen (sowohl das Chloroform wie das Jod wurden der sorgfältigsten Reinigung unterzogen, auch das Chloroform „Anschütz" kam zur Verwendung), noch auf Phosgenbildung oder anderweitige Licht- oder Temperatureinflüsse konnte sie zurückgeführt werden. Selbstverständlich wurden derartige Lösungen für die Untersuchung verworfen.

Von der Untersuchung der Absorptionsspektra von an sich leicht zersetzlichen Lösungsmitteln haben wir daher im ganzen völlig abgesehen. Deshalb wurden z. B. Lösungsmittel wie Alkylbromide, Alkyljodide und Bromoform nicht verwendet. Über die Herkunft und den Reinheitsgrad der Lösungsmittel seien an dieser Stelle noch einige Angaben gemacht. In allen Fällen wurden die reinsten Handelssorten verwendet und im allgemeinen der Behandlung mit dem geeignetsten und wirksamsten Trockenmittel und einer Rektifikation unterzogen. Nur Hexan (von C. A. Kahlbaum aus Isopropyljodid), ferner Thiophen, *p*-Xylol (von C. A. Kahlbaum) und Pyridin (von C. A. Kahlbaum), wurden direkt verwendet. Schwefelkohlenstoff wurde nach der von Obach[2]) angegebenen und im hiesigen Institut als wirksamst befundenen Reinigungsmethode gereinigt.

Die Konzentration der Lösungen betrug in allen Fällen ca. 1 mg Jod pro ccm. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass auch

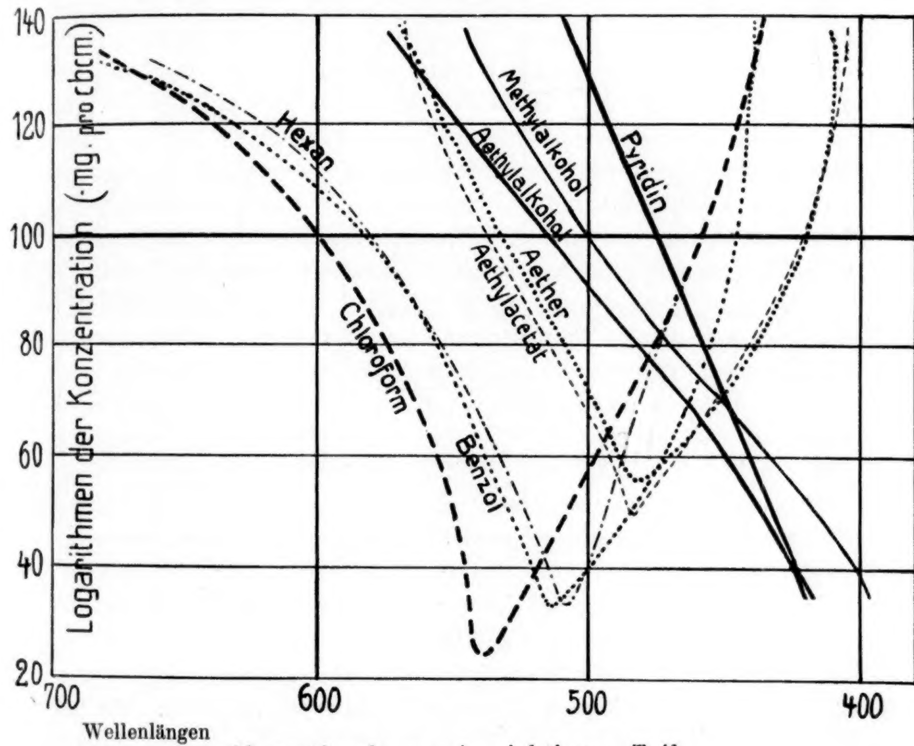
[1]) Loc. cit.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **26**, 299 (1882).

beträchtlichere Konzentrationsschwankungen keinen Einfluss auf die Lage der Absorptionsgrenzen hatten, wodurch wohl auch der Einfluss der Volumenänderung der Lösung bei Temperaturänderung als irrelevant angesehen werden kann. Die Methode ist also keineswegs besonders empfindlich, so dass Nebenwirkungen irgendwelcher Art auf die Erscheinungen nicht von Einfluss sein können.

II. Optische Voruntersuchungen der Lösungen.

Untersucht man eine grössere Anzahl gleichkonzentrierter Lösungen von Jod in möglichst verschiedenartigen Lösungsmitteln optisch, so ergibt

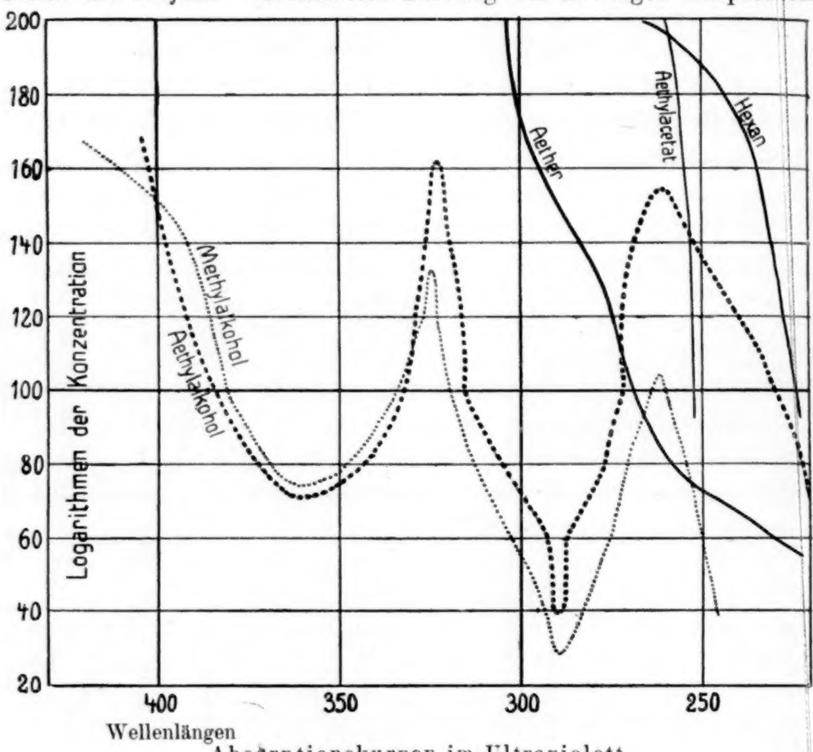


Absorptionskurven im sichtbaren Teil.
Fig. 2 (Tafel I).

sich, dass weder die Einteilung von Gautier und Charpy[1]) in vier Gruppen, noch die allgemein übliche in violette und braune Lösungen zu Recht besteht. Dagegen findet man, dass der von Coblentz[2]) unter-

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

suchte Schwefelkohlenstoff und der Äthylalkohol in der Tat zwei Löungsmitteltypen darstellen, denen sich alle andern Lösungen zuordnen lassen. Der Kürze halber sollen diese beiden Typen im folgenden ebenfalls „violette" und „braune" Lösungen genannt werden, jedoch mit dem ausdrücklichen Bemerken, dass diese Bezeichnungen nicht in allen Fällen der subjektiv beobachteten Färbung der Lösungen entsprechen.



Absorptionskurven im Ultraviolett.

Fig. 3 (Tafel II).

Noch charakteristischer werden diese Unterschiede, wenn man die Untersuchung über ein grösseres Konzentrationsintervall ausdehnt. Die beigefügten Abbildungen, welche die nach der photographischen Methode von Hartley und Baly ermittelten Absorptionskurven darstellen, zeigen die charakteristischen Unterschiede der beiden Typen, wie sie schon auf etwas andere Weise für das sichtbare Gebiet von Coblentz für Alkohol und Schwefelkohlenstoff mitgeteilt wurden. Wie man ohne weiteres sieht, besteht der Unterschied darin, dass die violetten Lösungen ein breites und beständiges Absorptionsgebiet im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums aufweisen, dessen Maximum zwar je nach der

Natur der Lösungsmittel an verschiedenen Stellen liegt, das jedoch den gleichen Typus unmittelbar erkennen lässt und bei allen untersuchten, ja sehr verschiedenartigen Lösungsmitteln, eine nicht sehr verschiedene Beständigkeit aufweist. Jedoch ist nicht zu verkennen, dass die Beständigkeit mit zunehmender Verschiebung des Streifens nach dem violetten Ende etwas abnimmt. Vergleicht man die Lage dieses Absorptionsmaximums mit derjenigen des bekanntlich monomolekularen Joddampfes, so findet man, wie dies schon von Gautier und Charpy und von Rigollot und Coblentz konstatiert wurde, keine erhebliche Abweichung. Ferner ist allen diesen Lösungen eine im Ultraviolett beginnende und nach dem kurzwelligen Teil zunehmende Absorption gemein. Ganz anders die braunen Lösungen. Hier ergibt zunächst die Untersuchung gleichkonzentrierter Lösungen eine viel stärkere Absorption im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums und im Ultraviolett, so dass unter gleichen Konzentrationsbedingungen hier nur die langwelligen Strahlen bis etwa zum Grün auf der farbenempfindlichen photographischen Platte fixiert werden. Die Ermittlung der Absorptionskurven lässt dann erkennen, dass die Absorption im sichtbaren Teil herrührt von einem mit wachsender Konzentration rasch sich verbreiternden Absorptionsstreifen, dessen Maximum im Ultravioletten liegt. Ausser diesem Streifen zeigt ferner das Kurvenbild für die Jodalkohollösungen einen zweiten dem erstgenannten naheliegenden Absorptionsstreifen von etwas geringerer Beständigkeit. Natürlich lassen diese Untersuchungen nur solche Lösungsmittel zu, die sich für ultraviolette Strahlen ausreichend durchlässig erweisen; wir mussten uns daher hier auf die Untersuchung von Alkoholen beschränken. Diese grosse spektrale Verschiedenheit der beiden Lösungsgruppen liess es zweckmässig erscheinen, die Temperaturveränderlichkeit der Spektra derselben zunächst einmal einzeln zu betrachten und darzustellen.

III. Die Temperaturveränderlichkeit der Absorptionsspektren.

a) Spektra der „violetten" Lösungen.

Auf Tafel IIIa (S. 532) sind die Versuchsergebnisse, die nach der vorhin näher beschriebenen Untersuchungsmethode erhalten wurden, für die violetten Lösungen graphisch dargestellt. Die schraffierten Felder bedeuten die Gebiete, in denen auf der photographischen Platte eine Schwärzung nicht mehr beobachtet werden konnte, die unschraffierten charakterisieren das von der Lösung nicht oder nur in geringem Masse absorbierte Strahlengebiet. Die unten aufgetragenen Zahlen bedeuten

die Wellenlängen, die in die schraffierten Felder eingetragenen die Temperaturen, bei welchen die Aufnahme des Spektrums erfolgte.

Betrachten wir zunächst jedes Lösungsmittel allein in bezug auf das allen gemeinsame Absorptionsgebiet im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums, so ersieht man, dass es sich in allen Fällen sehr erheblich, aber am stärksten bei den Lösungen verschiebt, deren Absorptionsgebiet schon bei Zimmertemperatur erheblich nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums verschoben ist, und zwar entgegen der Forderung der Kundtschen Regel[1]) derart, dass der Absorptionsstreifen mit sinkender Temperatur nach dem violetten Ende wandert, bei Temperaturerhöhung in entgegengesetzter Richtung. Für den subjektiven Farbton der Lösung würde dies bedeuten, dass mit Temperaturabnahme eine Rötung, bzw. Bräunung der Lösungen eintrete, bei Temperaturzunahme sich der Farbton nach Violett änderte. Da aber, wie man sieht, gleichzeitig auch die Absorptionsgrenze im Gelb, soweit sie beobachtet werden konnte, in der gleichen Richtung wandert, so muss die hierdurch bedingte Verschiebung des Absorptionsstreifens erst recht die Farbänderung von Violett nach Rot, bzw. Braun bei abnehmender Temperatur, die umgekehrte bei zunehmender Temperatur bedingen.

Dies kann als die allgemeine Erklärung der zuerst von E. Wiedemann[2]) gemachten Beobachtungen über die Farbänderung gewisser Jodlösungen betrachtet werden.

Vergleicht man anderseits das Verhalten der Lösungen untereinander, so ergibt sich, dass diejenigen Lösungen, deren Absorptionsgebiet am meisten nach dem violetten Ende bei Zimmertemperatur verschoben ist, die grössten Änderungen durch Temperatureinfluss zeigen, und zwar einerlei, ob sie der Abkühlung oder der Erwärmung unterworfen wurden. Auf diese Art wird erreicht, dass z. B. — wenn wir uns auf die Betrachtung der Absorptionsgrenze beschränken, die das Absorptionsgebiet im sichtbaren Teil nach den kürzern Wellen hin abschliesst — das Absorptionsgebiet der Lösung in Eisessig bei der Temperatur von $+190^0$ ähnlich wird derjenigen von Jod in Chloroform bei Zimmertemperatur, anderseits die bei Zimmertemperatur violett gefärbte Lösung von Jod in Phosphortrichlorid bei -90^0, soweit das sichtbare Spektrum in Frage kommt, ganz ähnliche Absorptionsverhältnisse zeigt wie eine Lösung von Jod in Benzol bei Zimmertemperatur. Derartige Beispiele liessen sich noch in grösserer Zahl der Tafel entnehmen. In den Fällen, in denen keine so charakteristische Veränderung zu beobachten ist, kann wenigstens

[1]) Vgl. G. Krüss und Ed. Thiele, loc. cit. S. 73.
[2]) Loc. cit.

eine beträchtliche Annäherung der Lagen der Absorptionsgrenzen festgestellt werden, wenn man die Lösungen bei geeigneten Temperaturen vergleicht. Zusammengefasst ergibt sich daraus, dass allgemein die violetten Lösungen — so weit wenigstens das sichtbare Spektralgebiet in Frage kommt — bei tiefer Temperatur den braunen Lösungen von Zimmertemperatur ähnlich, ja vielleicht in gewissen Fällen mit ihnen identisch werden, und dass das Umgekehrte von den Lösungen dieser Gruppe gilt, deren Farbe subjektiv beobachtet braun erscheint.

Für die beobachtete Durchlässigkeitsgrenze für ultraviolette Strahlen lassen sich dagegen so allgemeine Regelmässigkeiten nicht erkennen. Hier ist zwar ohne weiteres zu bemerken, dass in keinem der untersuchten Fälle der Jodgehalt ohne Einfluss auf die Durchlässigkeitsgrenze für das reine Lösungsmittel bleibt, sondern diese immer nach dem langwelligen Ende verschiebt[1]), dagegen ist die Grösse der Verschiebung im einzelnen Falle verschieden und steht in keiner Beziehung zu den Absorptionsverhältnissen im sichtbaren Teil. Erwärmung der Lösung hat aber fast immer den Einfluss, dass die Absorptionsgrenze nach dem kurzwelligen Ende, also im entgegengesetzten Sinne verschoben wird. In den Fällen, wo das Umgekehrte eintritt, lässt die Erscheinung sich wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus erklären, dass das Lösungsmittel im entgegengesetzten Sinne mehr oder weniger temperaturempfindlich ist. Auf diese Weise kann wohl der Fall eintreten, dass die zu erwartende Änderung im umgekehrten Sinne überkompensiert wird. —

Diese Versuche sind insofern etwas einseitig, als, wie schon erwähnt worden ist, hier die Abkühlungsversuche unterbleiben mussten. Im Fall des Schwefelkohlenstoffes, wo infolge der starken Absorption des Lösungsmittels diese Durchlässigkeitsgrenze auch bei dem Abkühlungsversuch zur Beobachtung gelangen konnte, wurde die erwartete Verschiebung nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums festgestellt. — Dies ist aber auch alles, was sich über die Ähnlichkeit im Verhalten dieser Lösungsspektren aussagen lässt. Im allgemeinen kommt, wie gesagt, ein stark individuelles Verhalten zur Geltung. So beeinflusst z. B. der Zusatz von Jod die Durchlässigkeit der Lösungsmittel Hexan, Benzol, *p*-Xylol und Äther ausserordentlich stark, während dies bei Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure nur in geringem Masse statt hat. Hier treten die spezifischen optischen Eigenschaften der Lösungsmittel offenbar stark hervor. Es unterscheiden sich also die

[1]) Eine Ausnahme macht Chloroform. Doch sind hier die Vergleiche wegen der ausserordentlichen Empfindlichkeit von Chloroform für ultraviolette Bestrahlung überhaupt unsicher.

optischen Verhältnisse im Ultraviolett scheinbar wesentlich von denen im sichtbaren Gebiet, und man gewinnt den Eindruck, dass die Natur des Lösungsmittels die Absorptionsverhältnisse im Ultraviolett nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ beeinflusst.

Tabelle 1a.
Zahlenmässige Darstellung der Verschiebung einer Absorptionsgrenze durch Temperaturänderung.
„Violette" Lösungen.

Lösung	Verschiebung der Absorptionsgrenze in Wellenlängen pro 50° Temperaturänderung			Untersuchtes Temperaturintervall	Untersuchungstemperaturen
	bei Temperaturerhöhung	bei Temperaturerniedrigung	Bruttoänderung		
Hexan	2·8	3·1	2·9	240°	+160°, +18°, −80°
Phosphortrichlorid	1·4	2·7	2·0	280	+190, +18, −90
Chloroform	3·5	6·8	4·7	215	+160, +18, −55
Schwefelkohlenstoff	4·2	28·7	14·8	250	+160, +18, −90
Benzol	1·7	—	1·7	172	+190, +18, —
Toluol	—	3·25	3·3	108	—, +18, −90
p-Xylol	2·0	—	2·0	102	+120, +18, —
Cymol	—	9·7	9·7	92	—, +18, −75
Äther	9·5	14·6	11·7	245	+160, +18, −85
Eisessig	5·3	—	5·3	172	+190, +18, —
Äthylacetat	—	16·7	16·7	93	—, +18, −75
Erhitzte($POCl_3$)-Lösung	5·7	—	5·7	142	+160, +18, —

In Tabelle 1a sind, da aus begreiflichen Gründen, wie schon erwähnt wurde, nicht sämtliche Lösungen bis zur gleichen Temperatur erwärmt, bzw. abgekühlt werden konnten, die Verschiebungen der Absorptionsgrenzen im Blau, die allen diesen Lösungen gemein ist, in Wellenlängen pro 50° Temperaturänderung angegeben, und zwar in Spalte 2 bei Temperaturerhöhung, in Spalte 3 bei Temperaturerniedrigung und in Spalte 4 die Änderung für das gesamte Temperaturintervall.

Die Zahlen zeigen zunächst klar, dass die Veränderungen in allen Fällen so beträchtlich sind, dass sie wohl in keinem der angeführten Fälle auf rein physikalische Änderungen (Volumenänderung, Änderung des Brechungsvermögens usw.) zurückgeführt werden könnten[1]).

Man erkennt ferner, dass ausnahmslos die durch Temperaturerniedrigung bei diesen Lösungen hervorgerufenen Änderungen beträchtlicher sind als die durch Temperaturerhöhung erzeugten, dass ferner, wie schon erwähnt wurde, sich eine Tendenz in dem Sinne be-

[1]) Untersucht man wässerige Lösungen von Kaliumpermanganat (bis +160°), von Cr_2O_7'' und CrO_4'' (bis +200°), alkoholische Fuchsinlösung (bis +100°), so beobachtet man keine merklichen Änderungen ihrer Spektra, was mit den Versuchen und der Auffassung von A. Hantzsch im Einklang steht.

merkbar macht, dass diejenigen Lösungen, deren Absorptionsgrenze am weitesten nach dem violetten Ende verschoben erscheint, im allgemeinen auch die stärkere Veränderlichkeit sowohl bei Temperaturerhöhung als auch bei Temperaturerniedrigung zeigen, dass sich jedoch bei Betrachtung der Gesamtveränderung ungeachtet dieser Regelmässigkeiten ein sehr individuelles Verhalten bemerkbar macht. Auch diese Betrachtung führt also zu der Auffassung, dass es in jedem Falle ein ganz spezifischer chemischer Vorgang ist, der die beobachteten Farbänderungen bedingt, dass aber anderseits doch zwischen Farbe bei Zimmertemperatur und Temperaturveränderlichkeit ein gewisser Zusammenhang besteht.

b. Spektren der „braunen“ Lösungen.

Ganz entsprechend sollte nun mit einer grössern Anzahl brauner Lösungen verfahren werden. Doch zeigte sich sehr bald, dass nur einige wenige Lösungen dieses Typus das Erhitzen auf höhere Temperaturen vertrugen, ohne dauernd verändert zu werden. Nachdem wir eine ganze Reihe von vergeblichen Versuchen in dieser Richtung auch unter Anwendung geringerer Temperaturen ausgeführt hatten, glaubten wir, diese Eigentümlichkeit als ein Charakteristikum dieser Art Lösungen ansehen zu können, und beschränkten uns in der Hauptsache auf Abkühlungsversuche. Konzentration der Lösungen, Belichtungsdauer und Intensität der Lichtquelle blieben die gleichen wie bei den unter a angegebenen Versuchen. Wie schon erwähnt, ist bei diesen Lösungen bei entsprechender Konzentration das Durchlässigkeitsgebiet auf die längern Wellen des sichtbaren Spektralgebietes beschränkt, mithin nur eine Ab-

Tabelle 1b.

Zahlenmässige Darstellung der Verschiebung einer Absorptionsgrenze durch Temperaturänderung.

„Braune“ Lösungen.

Lösung	Verschiebung der Absorptionsgrenze in Wellenlängen pro 50° Temperaturänderung			Untersuchter Temperatur intervall	Untersuchungstemperaturen
	bei Temperaturerhöhung	bei Temperaturerniedrigung	Bruttoänderung		
Aceton	—	16·8	16·8	98°	— +18°, —80°
Äthylalkohol	—	12·8	12·8	98	— +18, —80
Pyridin	19·1	9·5	15·6	160	+120°, +18, —40
Thiophen Schwefligsäureanhydrid $POCl_3$ frisch bereiteter Lösung	Über das Resultat der Versuche mit diesen Lösungsmitteln siehe die spätern Ausführungen, ferner Fig. 5.				

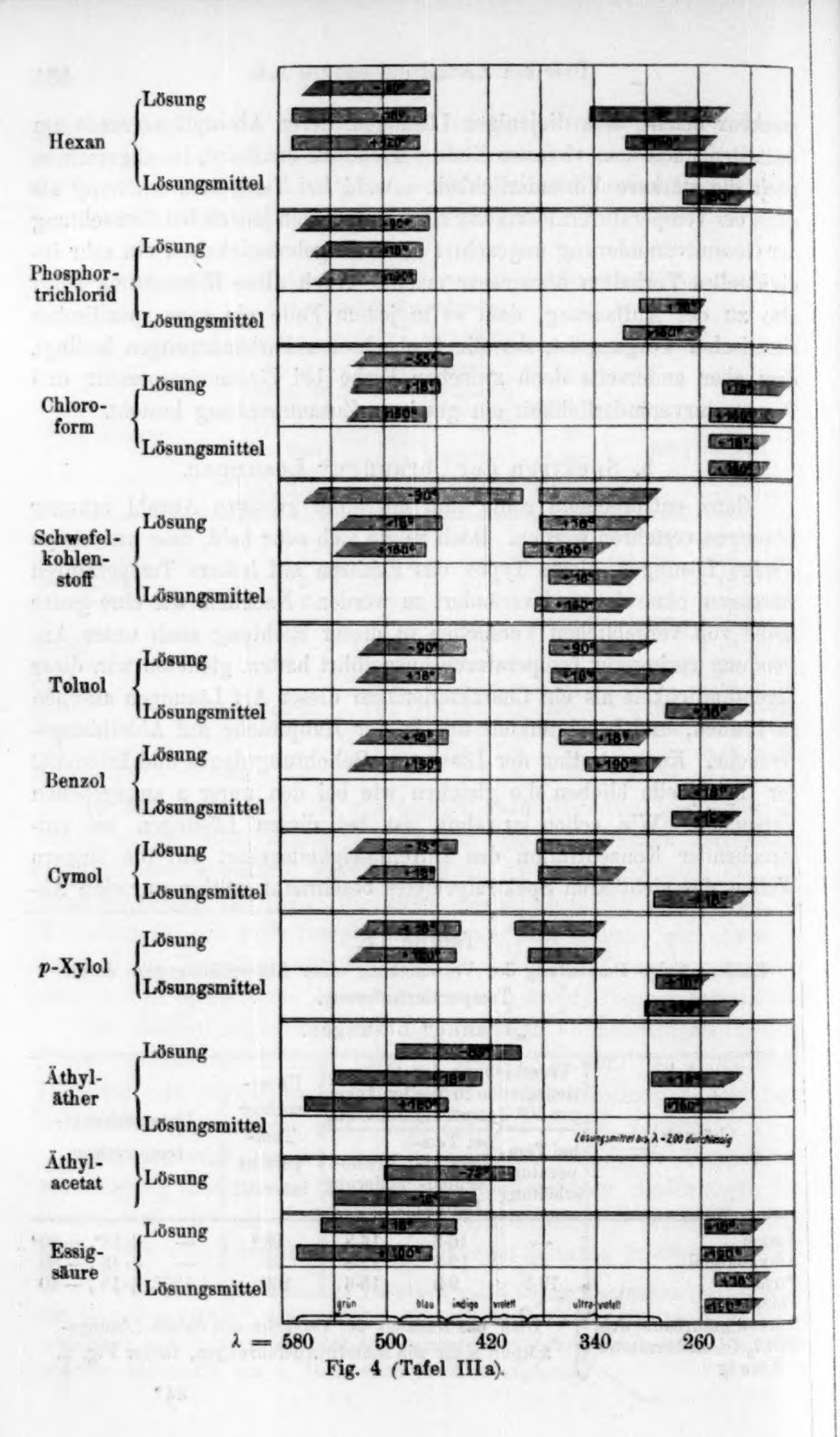


Fig. 4 (Tafel III a).

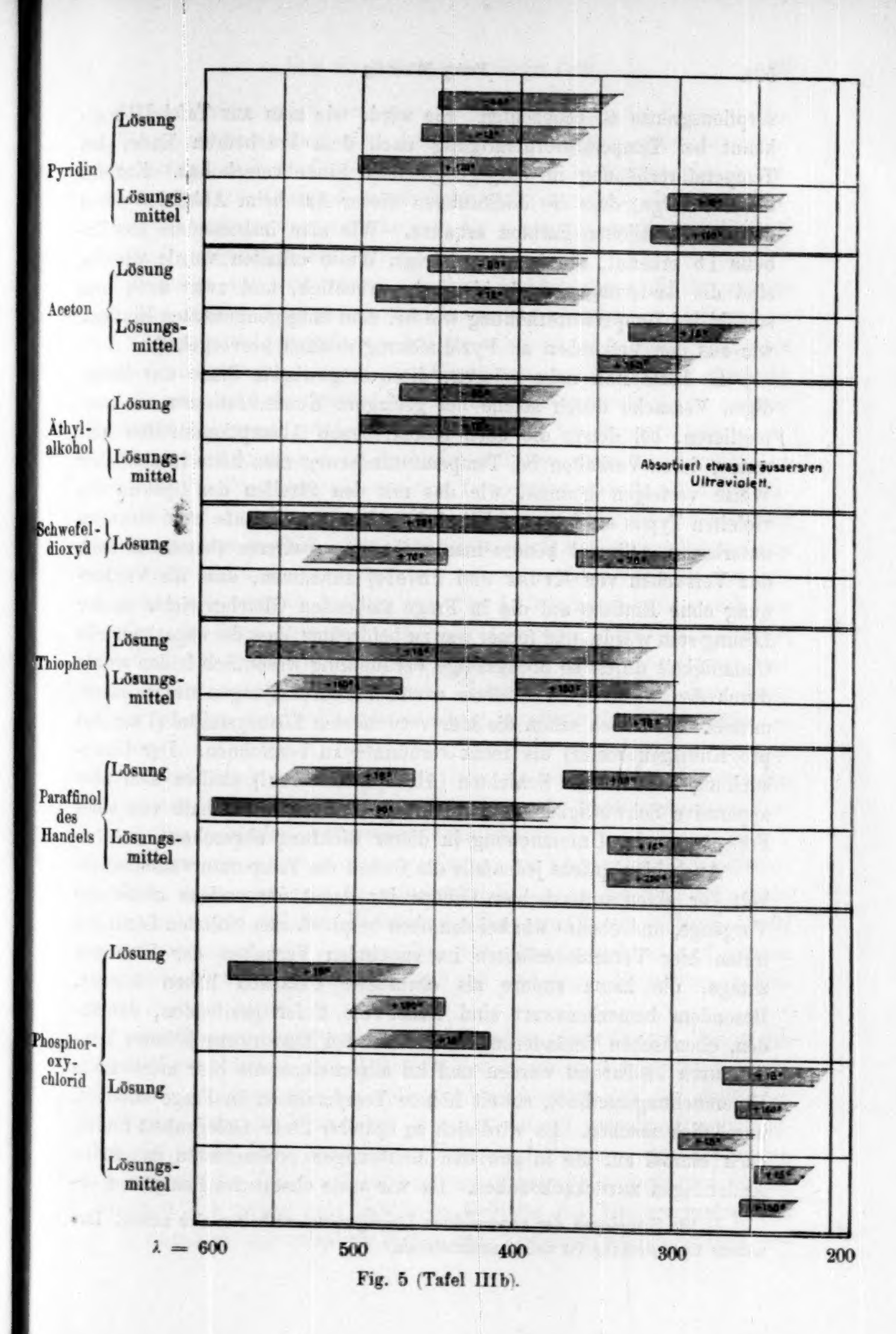


Fig. 5 (Tafel IIIb).

sorptionsgrenze zu beobachten. Sie wird, wie man aus Tafel IIIb erkennt bei Temperaturerniedrigung nach dem brechbaren Ende, bei Temperaturerhöhung im entgegengesetzten Sinne verschoben. Ersteres hat zur Folge, dass die Jodlösungen dieser Art beim Abkühlen einen deutlich grünlichen Farbton erhalten. Wie man insbesondere aus Tabelle 1b erkennt, die in der gleichen Weise erhalten wurde wie 1a, sind die Änderungen auch hier sehr erheblich, und zwar auch hier sowohl bei Temperaturerhöhung wie bei dem entgegengesetzten Einfluss, wie aus den Versuchen an Pyridinlösung deulich hervorgeht[1]).

Es hätte nun nahe gelegen, diese in gewissem Sinne unvollständigen Versuche durch solche bei geringern Konzentrationen zu komplettieren, bei denen die oben beschriebenen Absorptionsstreifen auftraten, deren Verhalten bei Temperaturänderung man hätte in ähnlicher Weise verfolgen können, wie das mit den Streifen der Spektra des violetten Typus erfolgt war. Wir haben dies zunächst aus zwei Gründen unterlassen. Einmal konnte man nicht ohne weiteres (besonders nach den Versuchen von Krüss und Thiele) annehmen, dass die Verdünnung ohne Einfluss auf die in Frage stehenden Gleichgewichte in der Lösung sein würde, und ferner war zu befürchten, dass die experimentelle Genauigkeit durch so hochgradige Verdünnung wesentlich leiden würde durch den wachsenden Einfluss event. Verunreinigungen des Lösungsmittels. Sind doch schon die hier verwendeten Lösungsmittel (1 mg Jod pro Kubikzentimeter) als recht verdünnte zu bezeichnen. Der Untersuchung sehr dünner Schichten (Absorptionsröhren!) stellten sich aber apparative Schwierigkeiten in den Weg. Wir haben deshalb von einer Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung abgesehen.

Auch hier spricht jedenfalls die Grösse der Temperaturveränderlichkeit der einen untersuchten Grenze für damit verbundene chemische Vorgänge, und ebenso wie bei den oben besprochenen violetten Lösungen treten hier Verschiedenheiten im spektralen Verhalten der Lösungen zutage, die kaum andere als chemische Ursachen haben können. Besonders bemerkenswert sind ferner die tiefer greifenden, dauernden, chemischen Veränderungen, die hier bei Einwirkung höherer Temperaturen beobachtet werden und im allgemeinen die hier angewandte Untersuchungsmethode, soweit höhere Temperaturen in Frage kommen, unmöglich machen. Es wird sich an späterer Stelle Gelegenheit finden, noch einmal auf die in gewissen Jodlösungen beobachteten dauernden Änderungen zurückzukommen. Da wir viele chemische Reaktionen or-

[1]) Die Homologen der untersuchten Lösungsmittel verhalten sich analog. Ihre nähere Untersuchung ist daher unterblieben.

ganischer Verbindungen kennen, bei denen die Bildung des Endproduktes (z. B. Substitution) über eine Anlagerungsverbindung oder Zwischenstufe erfolgt, so liegt die Vermutung nahe, dass auch hier, wo ja verschiedene andere Umstände noch mehr dafür sprechen, die leichte Bildung von Anlagerungsverbindungen die relativ grosse Empfindlichkeit der Stoffe gegenüber Jod erklärt.

Wenden wir nun einmal auf diese Erscheinungen die Hypothese an, dass in den Jodlösungen Gleichgewichte zwischen freiem und an das Lösungsmittel gebundenem Jod bestehen, so ist zunächst klar, dass diese Gleichgewichte in gewissem Grade von der Temperatur abhängig sein werden, und dass ferner, da der Additionsverbindung ein anderes Spektrum zukommen wird, als dem freien Jod, bei Temperaturänderung immer auch Änderungen im Spektrum auftreten müssen. Über die Art, wie sich das Gleichgewicht mit der Temperatur ändert, ist die wahrscheinlichste Annahme die, dass die Additionsverbindung mit Zunahme der Temperatur zerfällt. Von vornherein wird man ferner sagen, dass diejenigen Lösungen, deren Spektren sich am meisten von dem des Joddampfes entfernen, am meisten von der Additionsverbindung enthalten werden; das sind aber nun sicher die Lösungen der zweiten Gruppe, mit dem Absorptionsmaximum im Ultraviolett, dessen eine Grenze aber weit in das sichtbare hineinreicht. Nehmen wir nun an, dass dieses Spektrum dem der Additionsverbindung im allgemeinen entspricht, so werden wir aus der Abnahme, bzw. Zunahme dieses oder eines ähnlichen und demjenigen des freien Jods die beobachteten Änderungen zu erklären haben, vorausgesetzt, dass eben nur diese chemischen Vorgänge die spektralen Änderungen bedingen.

Gehen wir zunächst nur allgemein auf den beobachteten Temperatureinfluss ein — es wird an späterer Stelle, wenn die hier gemachten Voraussetzungen auf ihre Richtigkeit näher geprüft sein werden, darauf zurückzukommen sein —, so sehen wir, dass im grossen und ganzen die beobachteten Erscheinungen sich mit der obigen Hypothese in Einklang bringen lassen.

Bei Temperatursteigerung, d. h. Abnahme der relativen Menge der Additionsverbindung und Zunahme der relativen Menge freien Jods, tritt eine Abnahme der Absorption im brechbarern Teil des sichtbaren Spektrums, bzw. im Ultraviolett entsprechend der grössern Durchlässigkeit des freien Jods in diesen Gebieten und Zunahme der Absorption im langwelligen Teil des Spektrums entsprechend der geringern Durchlässigkeit des freien Jods in diesem Gebiete; bei Temperaturabnahme, d. h. Zunahme der relativen Menge der Additionsverbindung und Ab-

nahme der vorhandenen Menge freien Jods, dagegen treten die den oben genannten entgegengesetzten spektralen Veränderungen ein. Wie grosse Veränderungen von Lösung zu Lösung beobachtet werden, wird natürlich von der Temperaturempfindlichkeit des Lösungsgleichgewichtes, die von Fall zu Fall verschieden sein kann, aber auch von rein optischen Verhältnissen abhängen. Bei den Lösungen von Jod in Äther, Äthylacetat usw. scheinen die Verhältnisse für eine Beobachtung der spektralen Veränderlichkeit am günstigsten zu liegen. Es steht auch mit der oben gemachten Annahme in Einklang, dass die Lösungen der 1. Gruppe, d. h. die sogenannten violetten Lösungen, stärkere Veränderlichkeit bei Temperaturerniedrigung, d. h. bei solchen Veränderungen zeigen, die eine Bildung, bzw. eine Zunahme der Additionsverbindung erwarten lassen.

Daraus aber, dass auch die „violettesten" Lösungen einerseits, die also an freiem Jod reichsten, und anderseits die braunen Lösungen, die an gebundenem Jod reichsten, Temperaturveränderlichkeit in mehr oder weniger erheblichem Grad zeigen, geht hervor, dass wir es wahrscheinlich in sämtlichen hier untersuchten Lösungen mit durch Temperaturänderung beeinflussbaren Gleichgewichten zu tun haben.

IV. Weitere Untersuchungen zur Erklärung des optischen Verhaltens von Jodlösungen.

In dem Vorangegangenen ist angenommen worden, was ja auch schon von anderer Seite[1]) betont worden ist, dass in denjenigen Lösungen die relativ grösste Menge an freiem Jod anzunehmen sein wird, deren Farbe sich dem des undissociierten Joddampfes am meisten nähert. Denn es ist vielfach festgestellt, dass „ideale" verdünnte Lösungen auch optisch angenähert dem Gaszustande des gelösten Stoffes entsprechen. Da mit sinkender Temperatur sich alle untersuchten Lösungen von diesem Zustand immer mehr entfernen, so würde dieser Befund mit der Annahme von Additionsgleichgewichten dann im Einklang stehen, wenn sich wahrscheinlich machen liesse, dass die Reaktion, die zur Additionsverbindung führt, unter Wärmeabgabe vor sich ginge. In den Versuchen und Beobachtungen von A. Hantzsch und Vagt über die Veränderlichkeit des Teilungsverhältnisses mit der Temperatur zwischen zwei verschiedenfarbigen Jodlösungen kann bereits ein Beweis hierfür erblickt werden. Im nachstehenden ist nun versucht worden, auf die folgende Weise diese Auffassung zu stützen.

---

[1]) E. Beckmann, loc. cit.; Lachmann usw.

Betrachtet man nämlich einmal die Abhängigkeit der Löslichkeit in Lösungen von verschiedenem „Solvationsgrad"[1]) von der Temperatur, so war bei Gültigkeit obiger Annahme zu erwarten, dass die relative Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur in den braunen Lösungen geringer sein würde, weil ja in diesen Fällen infolge der Zunahme von Additionsverbindung mit sinkender Temperatur dem reinen Temperatureffekt, d. i. der Löslichkeitsabnahme, entgegengewirkt werden würde. Anderseits konnte vermutet werden, dass, wenn wirklich die Addition des Jods unter Wärmeentwicklung erfolgte, der Wärmeverbrauch bei der Auflösung von Jod in solchen Mitteln, in denen die Addition mutmasslich beträchtlich ist, wesentlich geringer sein würde, als in den rein violettfärbenden Mitteln[2]).

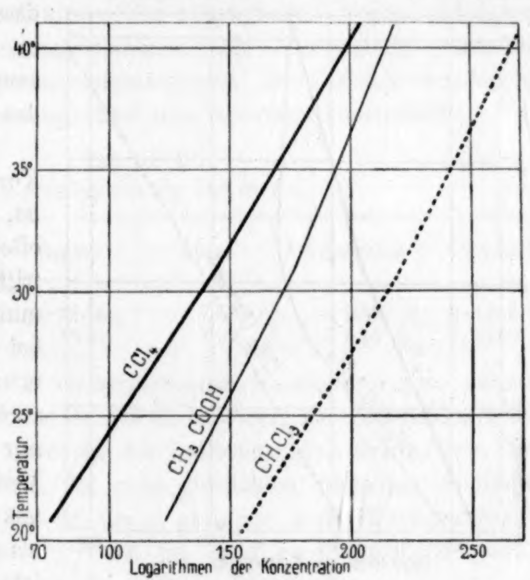


Fig. 6 (Tafel IV).

Die Versuche zur Bestimmung der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur wurden in der üblichen Weise ausgeführt, dass Gasflaschen, die das Lösungsmittel mit einem Überschuss von Jod enthielten, im Thermostaten bei verschiedenen Temperaturen bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geschüttelt wurden, und darauf der Jodgehalt der Lösung titrimetisch ermittelt wurde. Die Gleichgewichte wurden von niedern und höhern Temperaturen her erreicht und übereinstimmend gefunden. Die Versuchsergebnisse sind in Tafel IV und V, um einen Vergleich der relativen Löslichkeitsänderung von einem zum andern Lösungsmittel zu ermöglichen, so dargestellt, dass als Ordinaten die Temperaturen, als Abszissen die Logarithmen der Konzentrationen

---

[1]) Walden und Centnerszwer (Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 321 [1906]) haben diese Bezeichnung nach dem Vorgang von Th. Richards für die der Hydratbildung analogen Vorgänge angewendet.

[2]) Vgl. Thomson, thermoch. Messungen Bd. III; ferner W. Biltz, Lösungen anorg. Salze im Wasser, Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 215 ff.

aufgetragen sind. Die Kurve für CS_2 ist nach den Versuchsdaten von Arctowsky[1]) konstruiert und reiht sich trotz der beträchtlichen Löslichkeit des Jods in diesem Mittel gegenüber den andern untersuchten violetten Lösungen in der erwarteten Weise ein. Man erkennt leicht, dass die Kurven eine um so steilere Form annehmen, d. h. die relative Änderung der Löslichkeit des Jods in den betreffenden Lösungsmitteln um so geringer ist, je mehr sich die Farbe der Lösungen nach Braun ändert. Natürlich gelten die Betrachtungen nur unter der Annahme, dass die Additionsverbindung in dem überschüssigen Lösungsmittel löslicher ist als das freie Jod.

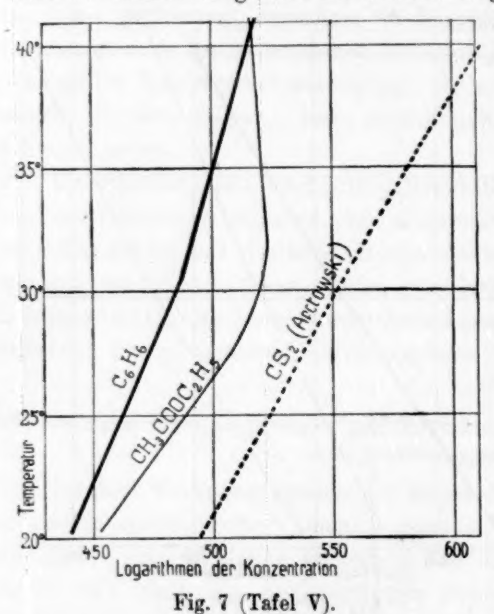


Fig. 7 (Tafel V).

Bei Äthylacetat, dessen Kurve auf Tafel V angegeben ist, liegen die Verhältnisse offenbar komplizierter. Es tritt hier ein deutliches Maximum der Löslichkeit etwa bei 31° auf. Nach V. Rothmund[2]) ist eine derartige rückläufige Löslichkeitskurve nur zu erwarten, wenn eine Verbindung des Lösungsmittels mit dem gelösten Stoff als Bodenkörper anzunehmen ist. Doch soll auf diese Ergebnisse nicht allzuviel Wert gelegt werden. Bei dem anhaltenden Schütteln von Jod mit Äthylacetat bei erhöhter Temperatur kann langsam eintretende Zersetzung den Lösungsvorgang beeinflussen. Bei den eigentlich braunen Lösungen, z. B. Alkohol, ist dies ganz sicher der Fall, weshalb die Mitteilung der Ergebnisse diesbezüglicher Versuche unterlassen werden soll.

Die Bestimmung der Lösungswärmen[3]) wurde in der üblichen

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907, S. 61.

[3]) Derartige Bestimmungen an Elektrolyten in wässeriger Lösung haben übrigens die Kenntnis von Hydratbildung schon nicht unwesentlich gefördert, vgl. W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **40** und **43**, ferner Bousfield und Lowry, Trans. Far. Soc. **3**, 123 (1907).

Weise unter Berücksichtigung der Konvergenztemperatur ausgeführt. Als Kalorimeter diente ein versilbertes, gut wirkendes Dewargefäss, das auf einem Korkfuss ruhte und einen gut isolierten Handrührer aus Glas enthielt. Der Wasserwert des ganzen Systems einschliesslich des Thermometers und der das Jod enthaltenden dünnwandigen Glaskugeln, die im Augenblick, wo die Lösung vor sich gehen sollte, durch einen leichten Druck mit dem Rührer zertrümmert werden konnten, wurde durch den kalorischen Effekt der Auflösung von Chlorkalium in Wasser ermittelt. Für die spez. Wärmen der Flüssigkeiten wurden diejenigen der reinen Lösungsmittel angenommen. Als Thermometer diente ein Beckmannsches mit Hundertstelgradteilung. Die Versuche wurden bei der gleichen Temperatur ausgeführt und mehrfach kontrolliert.

Tabelle 2.

Lösungswärme von 1 g Jod in Kal.:

Chloroform	Schwefelkohlenstoff	Benzol	Äther	Äthylalkohol	Pyridin
— 21·52	— 20·78	— 18·36	— 7·83	— 7·58	+ 17·80
— 21·65	— 20·50	— 18·51	— 7·91	— 7·75	+ 17·58

Wie die in Tabelle 2 wiedergegebenen Resultate zeigen, nehmen wirklich die Lösungswärmen in der nach obigem zu erwartenden Weise ab; d. h. je mehr sich die Farbe der Jodlösung nach Braun, bzw. Gelb ändert, je mehr also nach der oben gemachten Annahme Additionsverbindung in ihr enthalten ist, um so geringer ist der Wärmeverbrauch bei der Auflösung. Beim Pyridin ist sogar eine erhebliche positive Wärmetönung beim Auflösen des Jods zu beobachten.

Gegen die gemachte Annahme, dass sämtliche hier in Betracht gezogenen Jodlösungen als derartige Lösungsgleichgewichte zu betrachten wären, in denen nur die relative Menge der vorhandenen Additionsverbindung sehr beträchtliche Unterschiede aufweist, könnte der Sprung geltend gemacht werden, der sich zwischen den Lösungsspektren von Gruppe 1 und Gruppe 2 geltend machte, und der ja von vornherein zu einer Zweiteilung der Lösungen geführt hat. Es könnte geschlossen werden, dass entweder die Spektra der Additionsverbindung von Lösungsmittel zu Lösungsmittel so verschieden sind, so dass aus den optischen Verhältnissen auch kein angenäherter Schluss auf die Menge der in einer jeden Lösung enthaltenen Additionsverbindung zu ziehen sei, oder wenigstens dass Additionsverbindungen von ganz anderer Art der Bindung und Grad der Komplexität in den sogenannten braunen Lösungen vorhanden wären.

Wenn der Unterschied der Lösungen von Gruppe 2 und Gruppe 1 wirklich nur darin bestände, dass erstere relativ mehr einer im übrigen den Verbindungen, die wir, wenn auch in geringer Menge, in den Lösungen von Gruppe 1 vermuten, gleichartigen Additionsverbindung enthielten, so könnte es vielleicht gelingen, durch blosse Temperaturerhöhung, welche nach unserer Annahme den Zerfall der Additionsverbindung bedingt, umkehrbar eine Lösung von Typus 2 in eine solche von Typus 1 überzuführen, und umgekehrt durch Temperaturerniedrigung das freie Jod einer violetten Lösung so weit in Bindung zu bringen, dass die bei Zimmertemperatur violette Lösung durch blosse Abkühlung ihre Durchlässigkeit für die kurzwelligen Strahlen des Spektrums vollständig verlöre. Beim Versuch einer Umwandlung der zweiten Art ist man durch die Grenzen, welche Löslichkeit des Jods in dem betreffenden Mittel sowie der Schmelzpunkt des Lösungsmittels ziehen, ziemlich eingeschränkt. Auch hat man mit Trägheit chemischer Reaktion bei den tiefen Temperaturen zu rechnen, so dass man nicht sicher ist, ob man es mit Gleichgewichtsverhältnissen zu tun hat. Im ersten Fall stört die vorhin geschilderte Zersetzlichkeit der Lösungen von Typus 2, die auch schon bei mässig hoher Temperatur merklich wird und die Beobachtung umkehrbarer Änderungen auf optischem Wege unmöglich machte. Es ist daher begreiflich, dass unter den von uns zuerst untersuchten Lösungen kein solcher Fall zu finden war. Anderseits schien es nicht ausgeschlossen, dass sich solche Lösungsmittel würden aufsuchen lassen, die den erwarteten Verhältnissen entsprachen.

Nach einigem Suchen ist es nun tatsächlich gelungen, eine Anzahl von Jodlösungen herzustellen, die bei Zimmertemperatur dem Typus der braunen Lösungen entsprechen, durch blosses Erhitzen aber umkehrbar in Lösungen vom violetten Typus verwandelt werden können. Es sind dies Lösungen von Jod in Thiophen und Schwefligsäureanhydrid. Ihre Spektra und deren Veränderung bei Temperaturerhöhung sind in Tafel IIIb am Schlusse dargestellt. Zu diesen Lösungen gesellt sich noch, wenn auch nicht mit der gleichen Beweiskraft, diejenige von Jod in Phosphoroxychlorid. Diese Lösung zeigt ein etwas abweichendes Verhalten. Nach dem Erhitzen kehrt nämlich die Lösung nur ganz unvollkommen in das frühere Stadium zurück, denn an Stelle der anfänglichen starken Absorption ist nun nur noch eine solche ähnlich der der Ätherlösung geblieben; beim erneuten Erhitzen verhält sich nunmehr die Lösung ähnlich wie eine solche von Jod in Äther. Diese Veränderung in der Wärme, die, wie ein eigens dazu angestellter Ver-

such zeigte, bei etwa 100° ziemlich plötzlich eintrit, erfolgt nun auch, wenn die Lösung der Einwirkung von ultraviolettem Licht ausgesetzt wird, schon bei Zimmertemperatur. Bereits eine zehn Sekunden lange Bestrahlung mit dem ultraviolettreichen Licht des Eisenfunkens genügt, um die Lösung für einen grossen Teil des ultravioletten und sichtbaren Strahlengebietes durchlässig zu machen. Bei der Konstitution des $POCl_3$ ist die dieser Erscheinung zugrunde liegende chemische Veränderung kaum anders als durch eine Umlagerung der sich zunächst bildenden Molekularverbindung zu erklären: Beim Lösen von Jod in $POCl_3$ entsteht primär in ziemlich vollständiger Weise eine Additionsverbindung, welche die starke Absorption des kurzwelligen Teiles des Spektrums bedingt. Durch die genannten Wirkungen wird eine Additionsverbindung erzeugt, die weniger beständig ist und bei Zimmertemperatur zum Teil in freies Jod und Lösungsmittel zu zerfallen scheint. Das Lösungsmittel übrigens ist weder durch Bestrahlung, noch durch Erhitzung dauernd veränderlich. Die so erhaltenen verschiedenen Spektra dieser Lösungen und ihre Veränderlichkeit beim Erhitzen sind ebenfalls in Tafel IIIb dargestellt. — Bei diesen Erscheinungen ist allerdings die Wirkung einer Verunreinigung nicht völlig ausgeschlossen. Da wir jedoch die Verhältnisse, wie sie in Tafel IIIb dargestellt sind, wiederholt und mit verschiedenen Proben reinen Phosphoroxychlorids beobachteten, so erscheint dies unwahrscheinlich.

Den umgekehrten Vorgang, d. h. die umkehrbare Verwandlung einer violetten Jodlösung in eine solche etwa von den optischen Eigenschaften einer alkoholischen Jodlösung durch blosse Abkühlung zu realisieren, ist dagegen mit einer chemisch einheitlichen Substanz nicht möglich gewesen. Nur mit dem Paraffinöl des Handels konnte die Erscheinung beobachtet werden. Kühlt man nämlich die bei Zimmertemperatur violette Lösung auf — 90° ab, so wird sie so zähflüssig, dass sie nicht mehr fliesst, bleibt aber völlig klar und homogen. Die hierbei stattfindende Veränderung der Absorptionsverhältnisse ist ebenfalls in Tafel IIIb dargestellt. Man sieht, das Licht wird bis zu den gelben Strahlen so stark absorbiert, dass die Einwirkung auf die Platte ausbleibt. Beim Erwärmen kommt die alte Durchlässigkeit wieder zustande.

Sehen wir aber auch von diesem besondern Fall ab, so ist doch durch die beiden zuerst erwähnten Beispiele genugsam dargetan, dass der violette Typus in den braunen umkehrbar überzuführen ist, kurzum, dass ein „genetischer" Zusammenhang zwischen den beiden Lösungsarten besteht. Ihre grosse optische Verschiedenheit kann also darin begründet sein, dass wir es bei der einen Art Lösungen mit weitgehend

addiertem, bei der andern in der Hauptsache mit freiem Jod zu tun haben. Bei diesen allgemeinen Folgerungen ist allerdings die eine Annahme gemacht, dass nämlich die „sichtbare“ Farbe der Additionsverbindungen im wesentlichen in allen Fällen eine ähnliche ist, unabhängig von der Natur des addierenden Lösungsmittels. Es mag gleich hier erwähnt werden, dass diese Frage endgültig zu entscheiden nur möglich wäre, wenn es gelänge, die Verbindungen zu isolieren und ihr Absorptionsspektrum genau zu untersuchen. Dies erscheint aber natürlich bei der Natur dieser Verbindungen in vielen Fällen von vornherein ausgeschlossen.

Wir haben daher im nachstehenden versucht, noch auf einem andern als dem optischen Wege zu zeigen, dass die „addierende Kraft“ der Lösungsmittel gegen Jod im Sinne der obigen Auffassung bei den einen Lösungsmitteln erheblicher ist als bei den andern.

V. Kryoskopische Versuche.

Um die „addierende Kraft“ eines Lösungsmittels, d. h. den Grad zu bestimmen, in dem unter bestimmten Bedingungen der Konzentration Addition zwischen Jod und einem Lösungsmittel eintritt, hat die auf der folgenden Überlegung begründete Methode mit Vorteil angewendet werden können. Bestimmt man nämlich die Gefrierpunktserniedrigung, die ein indifferentes Lösungsmittel, das gewisse Mengen eines Stoffes enthält, der sich mit Jod zu verbinden vermag, erfährt, wenn man bestimmte Mengen Jod darin auflöst, so ist zu erwarten, dass die Depression in dem Masse kleiner ausfällt, als der Zahl der sich mit dem gelösten Stoffe verbindenden Moleküle entspricht, mithin ein bedeutend höheres scheinbares Molekulargewicht gefunden wird [1]). Voraussetzung für die Möglichkeit solchen Schlusses ist einmal, dass durch den Zusatz des fremden Stoffes die Konstante des Lösungsmittels nicht wesentlich beeinflusst wird, und dass bei den geringen Konzentrationen, unter denen aus der Depression ein bindender Schluss über die Zahl der in Lösung vorhandenen Moleküle gezogen werden darf, die Menge des Additionsproduktes noch eine durch die Methode messbare Grösse besitzt. Versuche in dieser Richtung haben die gewünschten Resultate geliefert.

[1]) A. Hantzsch hat die Existenz von Dimethylpyronjodid auf ähnliche Weise in einer Lösung von Jod und Dimethylpyron in Tetrachlorkohlenstoff nachgewiesen (Lieb Ann. **349**, 10 [1903]), und auch sonst hat diese Methode dem Nachweis von der Beständigkeit von Hydraten in nicht wässerigen Medien gedient. (Jones, Lobry de Bruyn, Bruni und Manueli u. a.).

Um Änderung der physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels durch Zusatz des aktiven Stoffes zu vermeiden, wurde als indifferentes Lösungsmittel zunächst ein solches gewählt, dessen Konstante möglichst nahe mit derjenigen einiger der aktiven Stoffe übereinstimmt. Es fand sich in *p*-Xylol mit der Konstanten 43, dessen Eigenschaften z. B. durch Zusatz von Eisessig mit 39 als Konstante und Pyridin mit 53—55 nicht wesentlich beeinflusst werden konnten. Da es aber wünschenswert war, noch eine Anzahl anderer Stoffe, wie Alkohol und Aceton heranzuziehen, deren Konstante bislang nicht bekannt ist, so haben wir uns einmal auf die Untersuchung möglichst geringer Konzentrationen beschränkt, bei der die eventuelle Beeinflussung der Wahrscheinlichkeit nach gering sein musste, anderseits wurde meist so verfahren, dass zunächst die Erniedrigung, bzw. das Molekulargewicht des zu prüfenden aktiven Stoffes, darauf dessen Einfluss auf die durch Jodzusatz hervorgerufene Depression bestimmt wurde, und nun die entsprechenden Bestimmungen des Molekulargewichtes bei Zusatz der Stoffe in der umgekehrten Reihenfolge erfolgte. Waren die beobachteten Anomalien in beiden Fällen gleichsinnig und prozentisch annähernd gleich, so konnte unbedenklich die Bildung einer Additionsverbindung als Ursache angesehen werden. Die nachfolgenden Tabellen zeigen die gewonnenen Ergebnisse.

Bei den Versuchen mit Pyridin in Tabelle 3a sind bei Versuch II im ganzen 0·4178 g Jod zugesetzt. Nimmt man an, dass die Additionsverbindung je ein Molekül der Komponenten enthält, und dass die Addition vollständig vor sich geht, so dürfte die äquivalente Menge Pyridin, d. h. 0·1299 g, noch keine merkliche Erniedrigung bedingen. Dies ist nun angenähert auch der Fall. Bei Zusatz von mehr Pyridin treten

Tabelle 3, a—h.

a. Pyridin und Jod in *p*-Xylol.

p-Xylol: $K = 43$; Pyridin $K = 54$.

	g Pyridin	g Pyridin auf 100 g Lösungsmittel	g Jod	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
I.	0·1112	1·112	—	—	0·508	94·1	79
	—	—	0·3286	3·286	0·091	1080·2	254
	—	—	0·4098	4·098	0·164	1074·5	
II.	—	—	0·2522	2·522	0·418	259·4	254
	—	—	0·4178	4·178	0·682	263·4	
	0·0650	0·650	—	—	+0·018?	∞	79
	0·1268	1·268	—	—	0·036	1514·6	
	0·1904	1·904	—	—	0·236	346·9	

b. Alkohol und Jod in *p*-Xylol.

	g Alkohol	g Alkohol auf 100 g Lösungsmittel	g Jod	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
I.	0·0910 0·2092 0·3196	0·960 2·092 3·196	— — —	— — —	0·601 0·967 1·190	68·7 93·0 115·5	46
	— —	— —	0·4256 0·5668	4·256 5·668	0·602 0·813	304·0 299·8	254
II.	— —	— —	0·3084 0·5734	3·084 5·734	0·516 0·946	257·0 260·6	254
	0·0606 0·1200 0·1872 0·2456	0·606 1·200 1·872 2·456	— — — —	— — — —	0·367 0·601 0·768 0·914	71·0 85·9 104·8 115·5	46

c. Aceton und Jod in *p*-Xylol.

	g Aceton auf 100 g Lösungsmittel	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
I.	0·870 2·102 3·568	— — —	0·589 1·391 2·228	63·5 65·0 68·8	58
	— —	0·590 4·894	0·060 0·625	422·8 336·7	254
II.	— —	2·868 5·700	0·496 0·996	248·1 246·1	254
	1·086 2·424	— —	0·622 1·392	75·1 74·9	58

d. Äther und Jod in *p*-Xylol.

	g Äther auf 100 g Lösungsmittel	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
I.	1·016 2·628	— —	0·533 1·383	81·97 81·71	74
II.	— —	1·282 3·050	0·220 0·515	250·6 254·7	254
	0·576 1·598	— —	0·255 0 785	97·1 87·5	74

e. Nitrobenzol und Jod in *p*-Xylol.

g Nitrobenzol auf 100 g Lösungsmittel	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
1·802	—	0·619	125·2	123
3·162	—	1·073	126·7	
—	0·530	0·072	316·5	254
—	2·404	0·377	274·2	
—	4·466	0·718	267·5	

f. Methylalkohol und Jod in *p*-Xylol.

g Methylalkohol auf 100 g Lösungsmittel	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
1·052	—	0·780	58·0	32
1·880	—	1·062	76·1	
2·868	—	1·290	95·6	
—	0·722	0·093	323·8	254
—	3·140	0·436	309·7	
—	4·282	0·605	304·3	

g. Eisessig und Jod in *p*-Xylol.
K für Eisessig = 59.

	g Eisessig auf 100 g Lösungsmittel	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
I.	1·060	—	0·393	116·0	60
	2·504	—	0·879	122·5	
	—	1·846	0·314	252·8	254
	—	4·544	0·725	269·5	
II.	—	3·606	0·606	255·9	254
	—	6·252	1·024	262·5	
	1·476	—	0·529	120·0	60
	3·142	—	1·070	126·2	

h. Schwefelkohlenstoff und Jod in *p*-Xylol.

g Schwefelkohlenstoff auf 100 g Lösungsmittel	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
—	1·856	0·310	257·4	254
—	3·502	0·570	264·2	
0·826	—	0·437	81·3	76
3·088	—	1·622	81·9	

darauf wieder fast die zu erwartenden Erniedrigungen ein. Pyridin und Jod vereinigen sich also, vorausgesetzt, dass ein Molekül Jod sich mit einem Molekül Pyridin verbindet, selbst in dieser grossen Verdünnung so gut wie vollständig. Das Nitrobenzol, das als eine andere organische, stickstoffhaltige Substanz herangezogen wurde, zeigt, wie die Versuche lehren, viel geringere Anlagerungsfähigkeit (vgl. Tabelle 5e).

Obgleich die Isolierbarkeit einer Additionsverbindung aus einer Lösung über die darin vorhandene Menge derselben nichts Zuverlässiges aussagen kann, so mag doch über die Leichtigkeit, mit der dies bei einer Lösung von Jod in Pyridin gelingt, einiges an dieser Stelle erwähnt werden. Versetzt man nämlich eine Lösung von Jod in Pyridin mit viel Wasser, so fällt ein gelber, anscheinend amorpher Körper aus, der Jod und Pyridin in molekularem Verhältnis enthält. Wie sich durch Versuche unter Veränderung der Konzentration in weiten Grenzen zeigen liess, ist dies Verhältnis unabhängig von der Konzentration, liegt also eine feste Lösung nach der Art von Jod in Benzol[1]) nicht vor. Allerdings erwies sich diese Verbindung als sehr unbeständig, denn bereits beim Trocknen an der Luft und im Vakuum des Exsikkators zerfiel sie unter Hinterlassung von schwarzem elementarem Jod. Analoge Isolierungsversuche mit Alkohol und Aceton waren übrigens erfolglos. Jedoch sei erwähnt, dass die Abscheidungen, die bei der starken Abkühlung einer bei Zimmertemperatur mit Jod gesättigten alkoholischen Lösung eintreten, jedenfalls eine Jodalkoholverbindung darstellen. Wegen der Schwierigkeit ihrer Trennung von anhaftender Mutterlauge musste jedoch von einer Bestimmung der Zusammensetzung abgesehen werden[2]).

Diese Versuche, vereint mit dem Ergebnis der Bestimmung der Lösungswärme in Pyridin zeigen deutlich die besonders grosse Affinität, die Jod zu Pyridin zu haben scheint.

Kehren wir zur Betrachtung der kryoskopischen Versuche zurück, so ist anderseits auffällig, dass Eisessig trotz der braunen Farbe seiner Lösung keine Depressionsanomalien zeigt, wenn er in jodhaltigem *p*-Xylol gelöst wird. Betrachten wir jedoch die Depression, die Eisessig für sich liefert, so sehen wir, dass er in *p*-Xylol, wie bekanntlich in

[1]) Vgl. E. Beckmann und A. Stock, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 107 (1895). — Pyridinperjodide von der allgemeinen Form $C_5H_5NHJ . J_x$ sind in grösserer Zahl bekannt, vgl. Beilstein IV, 3. Aufl. S. 106.

[2]) Additionsverbindungen von Alkohol und Aceton mit Brom sind vor kurzem erst auf ähnliche Weise von Mc Intosh (Journ. Chem. Soc. **87**, 784 (1905) isoliert worden. Vielleicht würde eine von Walker und Mc Intosh zur Isolierung von Halogenwasserstoffverbindungen mit Alkohol, Aceton und Äther beschriebene Methode zum Ziel führen (vgl. Journ. Chem. Soc. **85**, I, 1904, Transactions 924).

Tabelle 4.

Bestimmung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung von Tetrachlorkohlenstoff.

Bestimmung der Konstanten mit einer Probe, die noch spurenweise Wasser enthielt (geringe Trübung beim Ausfrieren).

Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung	Konstante
Kampfer	1·164	2·265	295·8
Benzil	1·442	2·013	293·2

Tetrachlorkohlenstoff, sorgfältig getrocknet und direkt in das Gefrierrohr destilliert.

Fraktion	Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung	Konstante
I.	Äthyläther	0·7729	2·981	285·4
	Kampfer	0·3490	0·695	302·7
		0·7483	1·560	316·9
II.	Äthyläther	0·5202	2·010	286·0
	Kampfer	0·3301	0·685	315·4
		0·6373	1·303	310·8

Weitere Versuche mit verschiedenen gelösten Stoffen und Fraktionen des Lösungsmittels.

Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung	Konstante
Toluol	0·5987	1·860	285·8
	1·1066	3·353	278·8
Toluol	0·3388	1·097	297·9
	0·8533	2·696	290·8
	1·1775	3·634	283·9
Benzil	0·7699	1·185	323·2
	1·1243	1·682	314·2

Benzol, dimolekular gelöst ist. Nehmen wir nun an, dass auch die hier mögliche Molekularverbindung ein Molekül Eisessig auf ein Molekül Jod enthalten würde, so würde die zwischen den gleichartigen Molekülen des Eisessigs bestehende Affinität die Bildung einer solchen Verbindung verhindern können. Bei den Alkoholen und Aceton liegen die Verhältnisse offenbar ähnlich, auch hier ist eine nicht unerhebliche Association dieser Stoffe in ihren Lösungen in *p*-Xylol auf Grund der beobachteten Molekulargewichte anzunehmen. Hier ist jedoch offenbar die Affinität zwischen Jod und Alkohol gross genug, um wenigstens teil-

weise diejenigen zwischen den gleichartigen Molekülen zu überwinden und es zur Bildung der Additionsverbindung kommen zu lassen. Wir sehen also, dass auch bei dieser Methode für die Beurteilung der Affinitätsbeziehung zwischen zwei Stoffen Vorsicht geboten ist. Haben wir eine Lösung des Jods in einem Überschuss der andern Komponenten der Additionsverbindung vor uns (Lösung von Jod in Aceton, Alkohol usw.), so kann bei diesen, wie wir wissen, zwar auch in reinem Zustand teilweise associierten Stoffen, die Bindung des Jods an die immerhin noch in grosser Zahl vorhandenen freien, einfachen Moleküle erfolgen. Daher die braune, bzw. gelbe Farbe der Lösungen. Schwefelkohlenstoff, der in *p*-Xylol normal gelöst ist, zeigt keine Depressionsanomalien, vereinigt sich also offenbar mit Jod unter diesen Bedingungen nicht.

Um die Grösse der Komplikationen infolge eintretender Association einschätzen zu können, die eine endgültige Einordnung der Lösungsmittel nach ihrer jodbindenden Kraft nicht recht zulässt, und um überhaupt den vielleicht vorhandenen spez. Einfluss des *p*-Xylols zu berücksichtigen, wäre es wünschenswert gewesen, die Verhältnisse noch in einem andern Lösungsmittel kennen zu lernen. Leider erwies sich der hierzu herangezogene Tetrachlorkohlenstoff, dessen Schmelzpunkt (ca. — 24°) bequeme experimentelle Behandlung versprach, nicht als verwendbar, da sein Lösungsvermögen für Jod beim Schmelzpunkt auf ein Minimum herabsinkt. Eine andere, für diese Untersuchungen wenigstens als nachteilig zu bezeichnende Eigenschaft liegt in seinen ausserordentlich hohen Konstanten, denn auch bei mässig kleinen Einwürfen ist es nicht angängig, eine grössere Anzahl Depressionen hintereinander mit dem Beckmannschen Thermometer zu messen. Da jedoch die grosse Abweichung der Konstanten von derjenigen des Chloroforms auffällig war, und die praktische Verwertbarkeit dieses Lösungsmittels zu kryoskopischen Bestimmungen nahe liegt — es ist ein wohlfeiles Lösungsmittel von noch bequem erreichbarer Schmelztemperatur —, so schien eine genaue Kenntnis dieser Konstanten wünschenswert, und es mögen daher einige hierüber angestellte Versuche mitgeteilt werden (vgl. S. 547).

Man sieht, dass sie etwas mit der Natur der gelösten Substanz veränderlich ist. Feuchtigkeit scheint jedoch, wie ad hoc ausgeführte Versuche zeigten, ohne wesentlichen Einfluss zu sein. Ob hier Associationserscheinung oder Verunreinigung des Lösungsmittels eine Rolle spielen, muss einstweilen dahingestellt bleiben. Es muss daher vorläufig das Mittel der ausgeführten Bestimmungen als der wahrscheinlich richtigste Wert für die Konstante angesehen werden. Dies ist:

299[1]). Ein Vergleich dieses Wertes mit dem mit Hilfe der Schmelzwärme berechneten ist leider nicht möglich, da letztere nicht bekannt ist[2]).

Von einer Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffs für kryoskopische Bestimmungen zur Ermittlung von Additionsverbindung haben wir aus den oben angeführten Gründen abgesehen und sind auch nicht wieder auf solche Bestimmungen zurückgekommen, da nach Abschluss unserer Versuche von Hildebrandt und Glascock[3]) eine Untersuchung erschien, in der ähnliche Messungen ausgeführt wurden. Die darin angestellten kryoskopischen Versuche mit Bromoform und Äthylenbromid als gemeinsame Lösungsmittel bestätigen unsere Ergebnisse. So liefert beispielsweise äthylalkoholhaltiges Bromoform mit Jod die Konstante 110 statt 138, Äthylenbromid 71 statt 120. Enthalten die Lösungsmittel Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff usw., so liefern sie mit Jod normale Konstanten[4]).

---

[1]) Neuerdings ist übrigens dieser Wert von Herrn cand. Niescher kontrolliert und übereinstimmend gefunden worden.

[2]) Über die bekannten physik. Konstanten des Tetrachlorkohlenstoffes vgl. die Monographie von B. M. Margosches in der Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vortr. von Ahrens, XI. Bd. (1904).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 26 (1909).

[4]) Die Verfasser haben nun weiter versucht, die Gleichgewichtskonstante für den Vorgang:

$$n\,.\,\text{Lösungsmittel} + J_2 \rightleftarrows J_2\,.\,(\text{Lösungsmittel})_n$$

zu bestimmen, indem sie zu einer Lösung von Jod in einem violett lösenden Mittel allmählich gewogene Mengen eines „aktiven" Lösungsmittels zugaben und die Durchlässigkeit dieser Lösungen für blaues Licht, welches von den violetten Lösungen so gut wie vollständig durchgelassen wird, kolorimetrisch mit der Durchlässigkeit einer braunen Vergleichslösung (in welchem Mittel ist nicht angegeben!) verglichen. Aus der Abnahme der Durchlässigkeit glaubten sie unter der Annahme, dass es sich um eine Reaktion handelt, bei der 1 Mol. Jod mit 1 Mol. Lösungsmittel reagiert, die Menge der gebildeten Additionsverbindung in jedem Fall bestimmen zu können. Die Verfasser haben aus ihren Daten die Konstanten einer grössern Reihe solcher Gleichgewichte berechnet und in einem Fall (Äthylacetat und Jod) durch Ermittlung der Konstanten bei 12 und 28° die Bildungswärme für die Additionsverbindung zu 3060 Kal. pro g-Molekül nach der van 't Hoffschen Gleichung festgestellt.

Obgleich zugegeben werden darf, dass die berechneten Konstanten die addierende Kraft der einzelnen Lösungsmittel qualitativ charakterisieren und daher als eine wertvolle Ergänzung zu den übrigen diesbezüglichen Versuchen betrachtet werden können, so muss doch darauf hingewiesen werden, dass die Annahmen, welche zu ihrer Berechnung führen, zum Teil noch unbewiesen sind. So kann nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden, dass die sogenannten violetten, bzw. inaktiven Lösungsmittel ohne Einfluss auf das Gleichgewicht sind, vielmehr ist es nach den hier mitgeteilten Temperaturversuchen nicht unwahrscheinlich, dass auch diese Lösungen in geringem Masse Komplexe enthalten; ebensowenig ist aber wohl erwiesen,

Jedenfalls ergibt sich, dass trotz der infolge von Association des Lösungsmittels eintretenden Komplikationen der Gleichgewichtsbedingungen wir hier auf einem ganz andern Wege zu derselben Reihenfolge der Lösungsmittel hinsichtlich ihrer addierenden Kraft kommen, die wir auf Grund der optischen Eigenschaften gefolgert hatten, und die mit den Versuchen über Löslichkeitsänderung und Lösungswärme in Einklang steht.

Fassen wir also alles bisher über die Beziehung zwischen Farbe, Temperatur und Zustand der Lösung Gefundene zusammen, so berechtigen die Tatsachen vollkommen dazu, die Ursache der bei Temperaturänderungen beobachteten spektralen Veränderungen in einer Bildung, bzw. in einem Zerfall der unter Wärmeaufnahme sich bildenden Additionsverbindung zwischen Jod und Lösungsmittel zu suchen, deren relative, bei Zimmertemperatur vorhandene Menge allerdings sehr wesentlich von der Natur des Lösungsmittels abhängt.

Es drängte sich nun von selbst die Frage auf, wie wir uns den „Mechanismus“ der beobachteten spektralen Veränderung zu denken haben. Nehmen wir an — was man nach dem Vorigen bis zu einer gewissen Annäherung tun kann —, dass die Absorptionskurve, wie sie die Chloroform-Jodlösung lieferte, der Absorption des freien Jodes entspricht, wie die Kurve von Alkohol-Jod der Additionsverbindung, so wird man in allen den Lösungen, bei denen beide Absorptionsgebiete zur Beobachtung gelangten, zwanglos dieselbe Scheidung machen können. Man wird also bei einer Verschiebung des Gleichgewichtes im Sinne einer Vermehrung der Additionsverbindung ein Verschwinden des dem freien Jod zukommenden Absorptionsgebietes und ein Stärkerwerden des der Verbindung zukommenden Streifens zu erwarten haben. Wie kommt nun aber die beobachtete Verschiebung des dem freien Jod zugehörigen Absorptionsstreifens bei Temperaturabnahme, d. h. bei Zunahme der Additionsverbindung auf Kosten des vorhandenen freien Jods zustande? Hier kam nun eine Untersuchung von A. Schuster[1]) zu Hilfe, der gezeigt hat, dass beim Vermischen zweier Lösungen, die

---

dass die braune Standardlösung nur Komplexmoleküle enthält. Endlich muss aber wohl, falls die Messungen exakte Gültigkeit besitzen sollen, angenommen werden, dass die Additionsverbindungen genau die gleiche Farbe besitzen, gleichgültig, welches der Lösungsmittel sich an das Jod addiert. Dies ist aber weder bewiesen, noch wahrscheinlich. Bemerkenswert ist ferner, dass die Konstanten für eine Reaktionsgleichung von Form: $KC = C_1 . C_2$ passen, d. h., dass das Lösungsmittel immer als einfaches Molekül reagieren soll.

[1]) The genesis of spectra. Rep. Brit. Ass. 1882, 120; vgl. Kayser, Spektroskopie III, Kap. 2, S. 92.

beide distinkte Absorptionsstreifen besitzen, von denen jedoch der eine den andern teilweise überdeckt, die Wirkung notwendigerweise derart sein müsse, dass im Spektrum der Mischung der eine in Richtung des stärkern scheinbar verschoben würde, und dass auf die gleiche Weise bei Überhandnahme der stärker absorbierenden Komponente schliesslich ein schwacher Absorptionsstreifen neben einem viel stärkern verschwinden könne. Ein Blick auf die Kurventafel I und II zeigt nun, dass die Absorptionsverhältnisse von freiem Jod (Jod-Chloroformlösung) und gebundenem (Jod-Alkohollösung) vollkommen diesen Bedingungen entsprechen, und da bei der angenommenen Verschiebung des Gleichgewichtes die Wirkungen der damit verbundenen Abnahme des einen Bestandteiles und entsprechenden Zunahme des andern sich spektralanalytisch verstärken, so bedarf es offenbar gar keiner grossen Änderungen der Mengenverhältnisse, um die beobachteten Wirkungen zu erklären. Temperaturerhöhung, der nach unsern Voraussetzungen eine Abnahme der relativen Menge der Additionsverbindung entspricht, muss also eine Verschiebung des dem freien Jod zukommenden Absorptionsgebietes nach längern Wellen, Temperaturerniedrigung dementsprechend eine Annäherung desselben an das der Additionsverbindung entsprechende Maximum der ultravioletten Absorption zur Folge haben. Vgl. hierzu die Verhältnisse bei Äther usw. (Tafel IIIa.)

Um auf Grund dieser Beobachtungen quantitative Messungen über den Grad der „Solvatation" anzustellen, wäre es, wie schon betont wurde, erforderlich, die Absorptionskurven der reinen Additionsverbindungen zu kennen. Im Falle der Pyridin-Jodlösung haben wir es nun zwar offenbar nur mit gebundenem Jod zu tun, aber wie der Abkühlungsversuch mit dieser Lösung lehrt, hat auch hier die Veränderlichkeit des Systems kein Ende, so dass wir gezwungen sind, kompliziertere Gleichgewichte von der allgemeinen Form:

$$J_2 + Py \rightleftarrows J_2Py + Py \rightleftarrows J_2Py_2 \text{ usw.}$$ [1])

anzunehmen. Ob diese schon bei Zimmertemperatur bestehen, lässt sich mit Bestimmtheit nicht sagen.

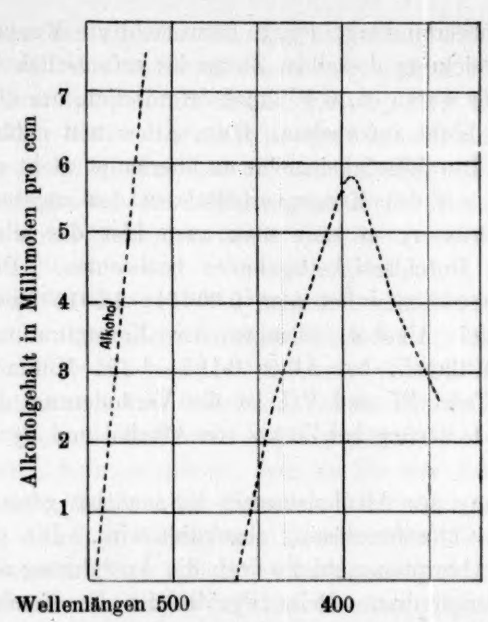
Anderseits lassen sich bestimmte Annahmen über die Absorptionskurven der andern Additionsverbindungen nicht hieraus ableiten. Dass sie für das sichtbare Gebiet nicht prinzipiell verschieden sein werden,

[1]) Dass die Zahl der addierten Jodmoleküle nicht beim Abkühlen der Pyridinlösung wächst, geht aus kryoskopischen Bestimmungen des Molekulargewichtes des Jods in Pyridin hervor, die auch den Wert J_2 liefern. Diese Versuche wurden von Herrn cand. Niescher auf meine Bitte hin ausgeführt, der sich mit kryoskopischen Bestimmungen bei tiefen Temperaturen beschäftigt.

macht die Ähnlichkeit der Kurven von Alkohol-Jod und Pyridin-Jod allerdings wahrscheinlich, jedoch besitzt eine grosse Anzahl der Lösungsmittel zu charakteristische Absorptionsspektra im Ultraviolett, um sie a priori als „farblose Bestandteile“ des Komplexes (im Sinne von A. Hantzsch) ansprechen zu können und anzunehmen, dass sie nicht farbbestimmend auf den Komplex einwirken. Beschränkt man sich jedoch auf das sichtbare Gebiet, in dem der spezifische Einfluss der variablen Komponente gering zu sein versprach, so schien es immerhin von allgemeinem Interesse, zu zeigen, wie gross die optische Wirkung war, wenn zu einer Lösung von „freiem“ Jod allmählich ein Jod addierendes Lösungsmittel zugefügt wurde. Die Versuche bilden gleichzeitig ein Analogon zu den vorher beschriebenen kryoskopischen, denn je schneller bei allmählichem Zusatz der addierenden Substanz der Farbumschlag bei konstanter Jodkonzentration eintrat, um so beträchtlicher musste jedenfalls die Affinität veranschlagt werden. Unter diesen Verhältnissen war zu erwarten, dass optische und kryoskopische Ergebnisse parallel gingen, insbesondere dass die stark addierende Kraft des Pyridins hier deutlich zur Beobachtung kam.

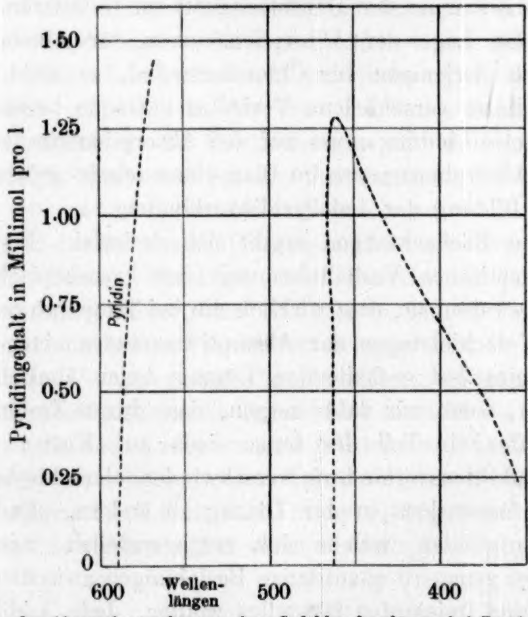
Die diesbezüglichen Versuche wurden in der folgenden Weise vorgenommen:

Als „indifferentes“ Lösungsmittel wurde Chloroform gewählt, als Zusatzstoffe Äther, Alkohol und Pyridin. Die chloroformische Jodlösung enthielt 0·005 Millimol. J_2 pro ccm Lösungsmittel. Die wirksame Schicht betrug auch hier 10 mm. Die Belichtungszeit war natürlich in allen Fällen die gleiche. Der Zusatz des Zusatzstoffes geschah nun in der Weise, dass dabei sich die Konzentration des Jods nicht änderte. Es enthielt also die Zusatzlösung die gleiche Menge Jod pro ccm wie die Ausgangslösung. Bei den Versuchen mit Äther und Alkohol konnte hierzu direkt eine Lösung von Jod in den betreffenden Stoff gewählt werden, im Falle des Pyridins erwies es sich als erforderlich, eine Lösung von Jod in Chloroform zuzusetzen, welche die bestimmten, sehr geringen Mengen Pyridin enthielt. Denn es ergab sich, dass, wie zu erwarten war, bei Pyridinzusatz der Farbumschlag schon bei ausserordentlich geringen Konzentrationen erfolgte. Schon ein Gehalt von 0·00428 Millimol. Pyridin pro ccm erniedrigt die Durchlässigkeit der Lösung im sichtbaren Gebiet so weit, dass die photographische Platte — es kamen auch hier Spektralplatten zur Anwendung — keinen Eindruck mehr empfing. Diese Zahl entspricht wieder angenähert der vorhandenen Molekülzahl Jod. Es vereinigen sich also Jod und Pyridin in Chloroform auch bei so hohem Verdünnungsgrad offenbar quantitativ



Änderung des Absorptionsspektrums einer Jodchloroformlösung bei Zusatz von Äthylalkohol.

Fig. 8 (Tafel VI).



Änderung des Absorptionsspektrums einer Jodchloroformlösung bei Zusatz von Pyridin.

Fig. 9 (Tafel VII).

zu der Additionsverbindung: PyJ_2. Dazu steht die Menge von Alkohol, welche zur Erreichung desselben Zustandes erforderlich ist, in keinem Verhältnis. Hier waren ca. 6 Millimol. erforderlich, um die Durchlässigkeit für blaues Licht aufzuheben. Beim Äther tritt natürlich das Verschwinden des Durchlässigkeitsgebietes überhaupt nicht ein.

Geht man mit den Mengenverhältnissen des zugesetzten Pyridins noch weiter herunter, so kann man auch hier das allmähliche Verschwinden des Durchlässigkeitsgebietes beobachten. Die hier angewandten Konzentrationen betrugen 0·00014—0·0015 Millimol. Pyridin pro ccm. Beim Alkohol gelangte der Konzentrationsbereich von 0·337—7·515 Millimol., bei Äther 0·195—4·351 Millimol. zur Untersuchung. In Tafel VI und VII ist die Veränderung des Spektrums der Chloroform-Jodlösung bei Zusatz von Alkohol und Pyridin graphisch dargestellt.

Die Wirkung des Alkoholzusatzes ist zunächst genau dieselbe, als wenn eine Jod-Chloroformlösung abgekühlt wird. Die erwartete Verschiebung des Absorptionsgebietes (vgl. die Ausführung auf S. 550) ist hier deutlich erkennbar. Beim Pyridin ist die Erscheinung etwas anders. Die Absorptionsgrenze im Blau wird offenbar nicht oder nur wenig verschoben. Die Hauptänderungen erfolgen vom Ultraviolett her und durch die Zunahme der Durchlässigkeit im Gelb-Grün. Vergleicht man hiermit die Lage der Absorptionskurven für Alkohol-Jod und Pyridin-Jod zu derjenigen für Chloroform-Jod, so sieht man ohne weiteres, wie dieses verschiedene Verhalten zustande kommt: Bildung von Jod-Alkoholverbindung muss auf den Absorptionsstreifen, bzw. auf die Lage der Absorptionsgrenze im Blau einen relativ grössern Einfluss haben als die Bildung der Jod-Pyridinverbindung.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich dreierlei. Erstens zeigen sie, dass die optischen Verhältnisse mit den kryoskopischen parallel gehen, ferner beweisen sie, dass wirklich die bei Temperaturerniedrigung beobachteten Verschiebungen der Absorptionsgrenzen einer der Hauptsache nach freies Jod enthaltenden Lösung denen ähnlich sind, die wir beobachten, wenn wir dafür sorgen, dass durch Zusatz eines jodbindenden Stoffes ein Teil des freien Jods auf Kosten einer sich bildenden Jodadditionsverbindung verschwindet, ohne hierbei die Konzentration des Gesamtjods in der Lösung zu ändern. Endlich zeigen sie die Schwierigkeiten, welche sich entgegenstellen, wenn wir auf optischem Wege genauere quantitative Beziehungen zwischen Additionsverbindungen und freiem Jod feststellen wollten. Jede Additionsverbindung besitzt anscheinend eine besondere Farbe und beeinflusst daher bei

ihrer teilweisen Bildung das Absorptionsspektrum des freien, gelösten Jods individuell. Wie weit sich durch kolorimetrischen Vergleich einer nur Additionsverbindung enthaltenden Lösung, etwa einer Jod-Pyridinlösung, mit einer andern der Additionsgrad in letzterer ermitteln liesse, müsste erst geprüft werden, indem man auf eine von dieser optischen unabhängige Methode den Additionsgrad ermittelt und die so gefundenen Werte mit den kolorimetrisch gefundenen vergleicht.

VI. Prüfung des Beerschen Gesetzes an verdünnten Lösungen.

Eine bisher noch nicht berührte Frage ist die nach dem Einfluss der Verdünnung auf die in einer Jodlösung bestehenden Gleichgewichte. Sie ist besonders auch von Bedeutung für die Beurteilung der eingangs dargestellten nach der Methode von Baly und Desch gewonnenen Absorptionskurven, denn es erhellt, dass sie für den Fall, dass auch bei den in Betracht kommenden Konzentrationsgebieten Gleichgewichtsverschiebung durch Änderung der Konzentration einträte, nicht ihre eigentliche Bedeutung als optisches Charakteristikum eines unveränderlichen Stoffes oder Zustandes behalten könnten. Die Angelegenheit ist schon in gewissem Sinne von Ed. Thiele[1]) und von A. Hantzsch und Vagt[2]) der experimentellen Behandlung unterzogen worden. Die letztgenannten beiden Autoren fanden nämlich, dass das Verteilungsverhältnis von Jod zwischen einem violett und einem braun färbenden Lösungsmittel sich mit der Konzentration in dem Sinne ändert, dass mit sinkender Konzentration mehr Jod in die braune Lösung übergehe. Dies aber kann bei Ausschluss von Polymerisation nur auf eine Änderung der Gleichgewichtsverhältnisse von der Art zurückzuführen sein, dass mit sinkender Konzentration der Additionsgrad zunahm. Ed. Thiele[3]) prüfte die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes an Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Paraldehyd und Eisessig mit dem Ergebnis, dass das Vierordtsche Absorptionsverhältnis in keinem Fall konstant blieb. Erkennt man die in den Tabellen wiedergegebenen Resultate als richtig dargestellt an — die graphische Darstellung entspricht diesen nicht, ist aber offenbar durch einen Druckfehler entstellt —, so ergibt sich in allen Fällen ein mehr oder weniger erhebliches Fallen des Absorptionsverhältnisses mit Abnahme der Konzentration, eine Gesetzmässigkeit, die nur bei Benzol und Paraldehyd in den allergeringsten Konzentrationen eine Ausnahme erfährt. Hier steigt nämlich plötzlich in den genannten

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.

Fällen das Absorptionsverhältnis sehr stark, wenn die Konzentration sehr kleine Werte annimmt. Die Messungen sind mit Hilfe des Krüssschen Spektralphotometers an der Natriumlinie $\lambda = 588{\cdot}9$ ausgeführt. Auch diese Versuche müssen entgegen der Auffassung von Krüss und Thiele in der vorhin angegebenen Weise gedeutet werden. Die Theorie nun lässt jedoch, wie schon eingangs erwähnt worden ist, solche Änderungen bei so erheblicher Verdünnung nicht erwarten. Denn die hierfür geltende Annahme von der Konstanz der aktiven Masse des Lösungsmittels fordert die Gleichgewichtsbeziehung:

$$\frac{C_{J_2}}{C_{J_2X_n}} = K,$$

worin C_{J_2} die Konzentration des Jodes, $C_{J_2X_n}$ die Konzentration der Additionsverbindung bedeutet. Erst bei hohen Konzentrationen, wenn die aktive Masse des Lösungsmittels durch Änderung der Konzentration des gelösten Stoffes merkliche Veränderung erfährt, kann von einer Verschiebung des Additionsgleichgewichtes in Lösung die Rede sein, und zwar wird, worauf besonders W. Biltz[1]) gelegentlich der Betrachtung von Hydratationserscheinungen hingewiesen hat, die Verschiebung derart sein müssen, dass die relative Menge der Additionsverbindung mit sinkender Konzentration zunimmt.

Es schien deshalb nicht ohne Wert, diese Tatsachen noch einmal durch Prüfung des Beerschen Gesetzes in etwas weiterem Umfang als dies von Ed. Thiele geschehen ist, zu bestätigen.

Die Absorptionsmessungen wurden für das Licht dreier Wellenlängen im Gelb, Grün und Blau mit Hilfe des Königschen Polarisationsphotometers in der Martens-Grünbaumschen Neukonstruktion an Lösungen von Jod in den folgenden Lösungsmitteln ausgeführt: Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther, Alkohol und Pyridin. Als Absorptionsküvetten standen nur solche von 10 und 20 mm wirksamer Schichtdicke mit Schulzeschem Glaskörper zur Verfügung, als Lichtquelle kam eine dem Apparat beigegebene Auerlampe zur Verwendung, die im Abstand von 30 mm von der Beleuchtungsvorrichtung aufgestellt war, was zur Charakteristik der benutzten Beleuchtungsstärke nicht unerwähnt bleiben mag. Die Eichung der Skala für die Einstellung eines bestimmten Strahlengebietes war mit Hilfe der Linien des Heliums, des Wasserstoffes und einiger geeigneter Metallinien erfolgt. Die Ermittlung der Extinktionskoeffizienten geschah in der von E. Köttgen[2]) ausge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 185 (1902) und **43**, 41 (1903); ferner: Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3036 (1904).

[2]) Wied. Ann. **53**, 793 (1894).

arbeiteten Weise. Aus dem Ablesungswinkel für freien Spalt α und demjenigen beim Vorschalten der Absorptionsküvette mit Schulzeschem Glaskörper α' und der untersuchten wirksamen Schichtdecke d berechnet sich dann der Extinktionskoeffizient ε nach der Formel:

$$\varepsilon = \frac{2(\log \operatorname{tg} \alpha' - \log \operatorname{tg} \alpha)}{d}.$$

In den nachstehenden Tabellen sind nun die Versuche in der Weise angegeben, dass in der ersten Spalte die Konzentration der untersuchten Jodlösung, in der zweiten die angewandte Schichtdicke und in den folgenden für die drei untersuchten Lichtarten jedesmal die Extinktionskoeffizienten und das Vierordtsche Absorptionsverhältnis

Tabelle 5.

a. Pyridin.

g Jod pro ccm	Schichtdicke in mm	λ = 589		λ = 506		λ = 459	
		ε	A	ε	A	ε	A
0·00100	2·0	0·0753	0·0133	0·408	0·00245	—	—
0·00050	2·0*	0·0438	0·0114	0·224	0·00223	1·086	0·000461
0·00035	2·0*	0·0313	0·0112	0·164	0·00214	0·889	0·000394
0·00020	2·0*	0·0289	0·00692	0·109	0·00184	0·618	0·000324
0·00010	2·0	0·0309	0·00323	0·0628	0·00159	0·310	0·000323
0·00005	2·0	—	—	0·0340	0·00148	0·179	0·000279

*) Für Blau 1·0.

b. Benzol.

g Jod pro ccm	Schichtdicke in mm	λ = 589		λ = 506		λ = 459	
		ε	A	ε	A	ε	A
0·00050	1·0	0·244	0·00205	1·941	0·000258	1·077	0·000465
0·00035	1·0	0·168	0·00209	1·334	0·000263	0·734	0·000477
0·00020	1·0	0·090	0·00223	0·748	0·000267	0·424	0·000472
0·00010	1·0	0·0313	0·00320	0·364	0·000275	0·212	0·000472
0·00005	1·0	0·0202	0·00247	0·188	0·000265	0·110	0·000457

c. Alkohol.

g Jod pro ccm	Schichtdicke in mm	λ = 589		λ = 506		λ = 459	
		ε	A	ε	A	ε	A
0·00200	2·0	0·303	0·00659	—	—	—	—
0·00100	2·0	0·151	0·00664	—	—	—	—
0·00050	1·0	0·0650	0·00770	0·512	0·000978	1·748	0·000286
0·00035	2·0*)	0·0451	0·00775	0·364	0·000963	1·232	0·000284
0·00020	2·0*)	0·0187	0·0107	0·196	0·00102	0·654	0·000306
0·00010	2·0*)	0·0087	0·0133	0·0885	0·00113	0·319	0·000313
0·00005	2·0	—	—	0·0406	0·00123	0·138	0·000362

*) Für Blau 1·0.

d. Äther.

g Jod pro ccm	Schichtdicke in mm	$\lambda = 589$		$\lambda = 506$		$\lambda = 459$	
		ε	A	ε	A	ε	A
0·00150	1·0	0·319	0·00470	—	—	—	—
0·00100	1·0	0·230	0·00435	—	—	—	—
0·00050	1·0	0·0981	0·00510	1·025	0·000488	—	—
0·00035	1·0	0·0668	0·00524	0·715	0·000490	1·300	0·000269
0·00020	1·0*)	0·0347	0·00577	0·375	0·000533	0·757	0·000264
0·00010	1·0*)	0·0123	0·00813	0·199	0·000503	0·351	0·000285
0·00005	2·0	—	—	0·0914	0·000547	0·159	0·000314

*) Für Gelb 2·0.

e. Schwefelkohlenstoff.

g Jod pro ccm	Schichtdicke in mm	$\lambda = 589$		$\lambda = 506$		$\lambda = 459$	
		ε	A	ε	A	ε	A
0·00050	1·0	0·463	0·00108	2·155	0·000232	0·658	0·000758
0·00035	1·0*	0·351	0·000996	1·455	0·000241	0·448	0·000781
0·00020	2·0**	0·201	0·000993	0·796	0·000251	0·236	0·000846
0·00010	2·0	0·0410	0·00244	0·367	0·000272	0·115	0·000866
0·00005	2·0	0·0232	0·00216	0·131	0·000382	0·0327	0·00158

* Für Gelb 2·0. ** Für Grün 1·0.

angegeben sind. Man erkennt ohne weiteres, dass von einer Konstanz des Absorptionsverhältnisses entsprechend der Forderung des Beerschen Gesetzes trotz der geringen Konzentrationen, innerhalb deren sich die Versuche bewegen — die Konzentration ändert sich im höchsten Fall von 2—0·05 mg Jod pro ccm Lösungsmittel — nicht die Rede ist. In allen untersuchten Fällen, abgesehen von einigen Unregelmässigkeiten, die sich durch die geringe Änderung des Ablesungswinkels bei niedrigen Konzentrationen erklären lassen, zeigt sich ein deutlicher Gang des Absorptionsverhältnisses. Dem ist jedoch hinzuzufügen, dass die Werte, welche für gelbes Licht erhalten wurden, Anspruch auf Genauigkeit nicht erheben können. Bei den hier in Betracht kommenden geringen Extinktionen für die angewandten Schichtdicken — Gefässe mit längern wirksamen Schichtdicken standen uns leider nicht zur Verfügung — sind die Ablesungsfehler sehr gross. Ein Vergleich unserer Werte mit dem von Ed. Thiele, der ähnliche Schichtdicken von ca. 10 mm verwendet hat, gibt denn auch keine Übereinstimmung. Am vertrauenswürdigsten sind noch die Versuche bei Schwefelkohlenstoff und Benzol, wo die Extinktionen bei diesen Konzentrationen erheblichere Werte annehmen. Hier ist denn auch bemerkenswerterweise, besonders in den höhern Konzentrationen, eine ziemliche Konstanz des Absorptionsverhältnisses festzustellen. Wir hoffen, die Versuche bald mit grössern wirksamen Schichtdicken wiederholen zu können.

Sehen wir aus den genannten Gründen von einer nähern Betrachtung des Absorptionsverhältnisses im Gelb ab und beschränken uns auf die im Grün und Blau gewonnenen Werte, so tritt jedenfalls bei allen untersuchten Lösungen, abgesehen von Pyridin, eine deutliche Zunahme des Absorptionsverhältnisses mit sinkender Konzentration zutage, die allerdings beim Schwefelkohlenstoff geringer ist, während man beim Benzol im Blau sogar von einer angenäherten Konstanz sprechen kann. Beim Pyridin dagegen ist umgekehrt eine Abnahme des Absorptionsverhältnisses mit sinkender Konzentration sowohl im Grün als im Blau zu konstatieren.

Wie sind nun diese Erscheinungen zu erklären? Betrachten wir einmal die Extinktionskoeffizienten bei Pyridin- und Alkohollösungen, also derjenigen Lösungen, in denen eine relativ grosse Menge Additionsverbindung nach dem Vorangegangenen zu vermuten ist, anderseits diejenigen von Schwefelkohlenstoff, in dessen Lösung das freie Jod vorherscht, so erkennt man, was ja auch schon aus der Betrachtung der früher mitgeteilten Absorptionskurven hervorgeht, dass die Extinktion für die Molekularverbindung im Grün kleiner, im Blau dagegen grösser anzunehmen ist als diejenige für das freie Jod. Nimmt also, wie das für die Mehrzahl der Lösungen beobachtet wird, das Absorptionsverhältnis im Grün zu, d. h. wächst die Extinktion mehr als der Konzentrationszunahme entspricht, so würde dies bedeuten, dass mit sinkender Jodkonzentration die relative Menge der Additionsverbindung wächst[1]). In diesem Falle müsste aber dann im Blau entsprechend der relativen Zunahme der Additionsverbindung, bzw. der Extinktion das Absorptionsverhältnis abnehmen. Dies ist nun aber, abgesehen von Benzol, bei dem, wie erwähnt, im Blau annähernde Konstanz festgestellt werden kann, nicht der Fall. In allen Fällen nimmt auch im Blau das Absorptionsverhältnis mit sinkender Konzentration zu. Bei Schwefelkohlenstoff ist sogar das Fallen im Blau bei weitem erheblicher als im Grün. Das Umgekehrte müsste für die Pyridinlösung gelten, wo eine Abnahme des Absorptionsverhältnisses im Grün beobachtet wird. Aber auch hier ist entgegen dem, was nach obiger Voraussetzung zu erwarten wäre, eine Abnahme im Blau festzustellen.

Berücksichtigen wir ferner, dass der Theorie zurfolge kaum eine wesentliche Änderung im „Additionsgrad“ bei diesen äusserst geringen Konzentrationen zu erwarten, ist und dass, wenn sie eintreten würde,

---

[1]) Dies würde auch den Folgerungen Hantzschs aus der Änderung der Verteilungskoeffizienten entsprechen.

die entgegengesetzten spektralen Veränderungen, die einer Zunahme des Additionsgrades mit sinkender Konzentration entsprechen, stattfinden müssten, so muss von einer Erklärung der Erscheinung in diesem Sinne abgesehen werden, und wir sind gezwungen, es dabei bewenden zu lassen, dass jedenfalls, wie auch schon von Ed. Thiele festgestellt wurde, das Beersche Gesetz für sehr verdünnte Jodlösungen kaum Gültigkeit hat, ohne den Grund für diese Erscheinung einstweilen bestimmt anangeben zu können. Ed. Thiele untersuchte im besondern noch, ob unter diesen Bedingungen eine Verschiebung des Absorptionsmaximums einträte, und schloss aus dem negativen Ergebnis der Untersuchung, dass der Grund der Änderung des Absorptionsverhältnisses jedenfalls nicht der gleiche sein könnte, welcher die Verschiedenheit der Färbung des Jods in verschiedenen Mitteln veranlasst. Denn hierfür war ja eine Verschiebung des Absorptionsmaximums konstatiert. Er nimmt daher für die Erscheinung eine rein physikalische Erklärung an, nämlich die Änderung der Schwingungsamplitude der gelösten Teilchen mit der Konzentration, die wohl nach modernen Anschauungen kaum Berechtigung hat. Uns schien es wahrscheinlicher, dass chemische Änderungen anderer Art, die von dem Verdünnungsgrad auch bei so niedrigen Konzentrationen wesentlich beeinflusst würden, hier in Betracht kommen könnten, und es lag nahe, an elektrolytische Dissociation zu denken, die ja in so verdünnten Lösungen optisch nachweisbare Beträge annehmen konnte. Wir haben uns daher noch der Betrachtung der Leitfähigkeit in organischen Lösungsmitteln zugewandt, über deren Engebnis Herr cand. Hermsdorf in seiner Dissertation ausführlich berichten wird. Die nach der Methode von Kohlrausch bei 20° ausgeführten Bastimmungen der molekularen Leitfähigkeit des Jods in organischen Medien ergibt auch tatsächlich nicht unbeträchtliche Werte für einen grossen Teil der Lösungen, deren Grösse mit der Verdünnung von 10 bis 800 Liter zunimmt. Da die violetten Lösungen eine messbare Leitfähigkeit (grösser als die von destilliertem Wasser) nicht aufweisen, so ist die wahrscheinlichste Erklärung die, dass der sich bei Addition von Lösungsmittel an das Jod bildende Komplex Ionen liefert, und zwar in einem mit der Verdünnung wachsenden Masse[1]). Nimmt man nun an, dass die entstehenden Ionen besondere

[1]) Dies stimmt ganz mit der Betrachtungsweise von Steele und seinen Mitarbeitern überein, falls man annimmt, dass die in Ionen zerfallende Verbindung nur je ein Molekül der beiden Komponenten enthält. Dann muss, wie sie durch Rechnung zeigen, der Dissociationsgrad mit wachsender Verdünnung zunehmen. Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 183 f. (1906).

Farbe besitzen, so können sehr wohl die beobachteten Änderungen des Absorptionsverhältnisses mit der Verdünnung hierdurch erklärt werden. Für die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme sprechen noch folgende Umstände. Gerade die Lösungen von Jod in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Lösungsmittel übrigens von sehr geringen Dielektrizitätskonstanten, die geringen Additionsgrad und keine messbare Leitfähigkeit aufweisen, zeigen auch nach obigen Angaben relativ grosse Konstanze im Absorptionsverhältnis.

Ferner wurde beobachtet, dass die Leitfähigkeit einer Lösung bei längerem Stehen im Leitfähigkeitsgefäss erheblich zunahm. Diese Erscheinung konnte auf eine katalytische Wirkung der platinierten Elektroden zurückgeführt werden. Benutzte man nämlich nicht platinierte Elektroden, oder, noch besser, liess man die Lösung ausser Berührung mit den Elektroden, so traten nur geringe Änderungen der Leitfähigkeit ein, wogegen sich anderseits durch längeres Schütteln einer Lösung mit Platinmohr eine ausserordentlich beträchtliche und schnelle Zunahme der Leitfähigkeit bis zur Erreichung eines bestimmten Endwertes feststellen liess. Solche Versuche wurden besonders bei Alkohol- und Pyridinlösungen ausgeführt. Gingen Leitfähigkeit und optische Änderung durch Verdünnung parallel, so musste Schütteln mit Platinmohr auch eine entsprechende Änderung des Absorptionsverhältnisses bedingen. Dies ergab sich in der Tat. Schüttelt man eine alkoholische Jodlösung mit Platinmohr, so ändert sich ihr Absorptionsverhältnis so, als würde sie verdünnt, d. h. die Änderung von Absorptionsverhältnis und Leitfähigkeit, die durch Verdünnen erzielt wird, kann in der gleichen Richtung durch Schütteln einer Lösung mit Platinmohr erreicht werden. Auf welcher Art Vorgang die geschilderten Änderungen zurückzuführen sind, soll noch näher untersucht werden. Es liegt sehr nahe, bei den Lösungen in Alkohol und Äthylacetat Oxydationsvorgänge anzunehmen, die durch das Platin beschleunigt wurden. Lösungen von Jod in reinem Äthylalkohol und Äthylacetat reagieren auch nach längerm Stehen, wahrscheinlich infolge der Bildung von HJ, sauer. Bei den Lösungen in Pyridin, Eisessig und Nitrobenzol ist aber diese Erklärung für die zeitliche und durch Platinmohr bedingte Veränderlichkeit der Leitfähigkeit kaum anwendbar. Durch die Leitfähigkeitsmessungen (Anfangsleitfähigkeit) ist aber jedenfalls erwiesen, dass in den braunen Jodlösungen Ionen vorhanden sind, und dass durch Verdünnen auch in Gebieten sehr geringer Konzentration Veränderungen in den Jodlösungen hervorgerufen werden können.

VII. Ebullioskopische Versuche an konzentrierten Jodlösungen.

Zur Untersuchung konzentrierter Lösungen eignet sich die optische Methode der Prüfung des Beerschen Gesetzes bei Jodlösungen wegen der starken Zunahme der Absorption bei höhern Konzentrationen wenig; wenn man nicht zur Untersuchung ausserordentlich geringer Schichtdicken übergehen will. (Bekanntlich eignen sich schon Jodlösungen mässiger Konzentration vorzüglich zum Abfiltrieren ultraroter Strahlen.) Man war deshalb hier auf andere Methoden der Untersuchung angewiesen. Eine von mir gemeinsam mit C. Naumann vorgenommene Bestimmung der Partialdrucke des Jods über seinen siedenden Lösungen verschiedener Konzentration bis zum Sättigungspunkt versprach, hierfür einiges Material zu liefern. Die Untersuchung war auf Anregung Geheimrat Beckmanns zur Prüfung der von ihm in Gemeinschaft mit O. Liesche[1]) ausgearbeiteten Methode zur Messung der für die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung flüchtiger Stoffe wichtigen Flüchtigkeitskoeffizienten in Angriff genommen worden.

Dolezalek[2]) hat nämlich in einer kürzlich erschienenen Arbeit gezeigt, dass auf Grund genauer Dampfdruckmessungen binärer Flüssigkeitsgemische von v. Zawidzki[3]) sich beweisen lasse, dass die Partialdrucke der Komponenten über solchen Gemischen beliebiger Konzentration proportional seien der aktiven Masse dieser Komponenten, und dass diese wiederum gleich dem Molenbruch, d. h. dem Verhältnis der Molekülzahl der einen Komponente dividiert durch die Gesamtzahl der Moleküle zu setzen seien, vorausgesetzt, dass weder Verbindung der beiden Komponenten, noch Association einer derselben statthätte. Es ist also, wenn p und π die Partialdrucke der Komponenten, ν die Zahl der pro 1 Molekül der einen Komponente vorhandene Molekülzahl der andern Komponente bedeutet, p_0 und π_0 die Konstanten sind, die den Sättigungsdrucken der verflüssigten Monomoleküle der reinen Komponenten gleichzusetzen sind[4]):

$$p = p_0 . \frac{1}{1+\nu}; \quad \pi = \pi_0 . \frac{\nu}{1+\nu}.$$

Es wären also die Ausdrücke $p.(1+\nu)$ und $\pi.\frac{1+\nu}{\nu}$ konstant, und zwar gleich den Dampfdrucken der reinen flüssigen Komponenten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 458 ff. (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 64, 727 (1908).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 129 (1900).
[4]) Loc. cit. S. 729.

bei der Untersuchungstemperatur, vorausgesetzt, dass bei der Verflüssigung keine Polymerisierung einträte. Nähme man die Bestimmung bei steigender Temperatur vor, etwa bei den Siedepunkten der Lösungen, so müsste ein Anwachsen der obigen Werte entsprechend der Zunahme der Dampfdrucke der reinen flüssigen Komponenten ganz unabhängig von dem Sättigungsgrade der Lösungen erfolgen. Diese Überlegungen lassen sich nun auch auf den Fall übertragen, dass eine der Komponenten einen festen flüchtigen Stoff, wie dies bei den Jodlösungen der Fall ist, darstellt.

Es ist nun die Zusammensetzung der mit den siedenden Lösungen von Jod in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol im Gleichgewicht befindlichen Dämpfen bei einer grössern Anzahl Konzentrationen bis zur Sättigung der Lösung nach der von Beckmann und Liesche beschriebenen Methode bestimmt worden. Im Falle der gesättigten Lösungen, die den flüchtigen Stoff als Bodenkörper enthalten, muss der Partialdruck desselben über der siedenden Lösung gleich den gesättigten Dampfdruck des festen Körpers, in diesem Falle also des Jods, bei der Temperatur der siedenden Lösung sein; und man kann also, wenn letzterer genau bestimmt wird, durch Vergleich der beiden unabhängig gefundenen Werte die Richtigkeit der genannten Methode prüfen. Die Bestimmung der gesättigten Dampfdrucke des festen Jods bei den Siedetemperaturen der gesättigten Lösung von Jod in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol[1]) ist nun mit grösstmöglicher Genauigkeit nach einer dynamischen Methode ausgeführt worden: Ein genau gemessenes Volumen Luft wurde bei konstanter Temperatur in sehr langsamem Strom über fein verteiltes Jod geleitet, und das durch letztern fortgeführte Jod titrimetrisch bestimmt[2]). Die so ermittelten Drucke finden sich in vorzüglicher Übereinstimmung mit den vor kurzem von Baxter, Hickey und Holmes[3]) veröffentlichten Ergebnissen über den gleichen Gegenstand. Ein Vergleich mit den nach der Beckmann-Liescheschen Methode ermittelten Partialdruckwerten über den Lösungen, in denen sicherlich reines

---

[1]) Die Untersuchung von Lösungen in Pyridin, Äthylalkohol, Aceton usw. verbot sich wegen der bei den immerhin langen Siedeversuchen eintretenden chemischen Veränderungen in der Lösung.

[2]) Eine ausführliche Beschreibung der angewandten Versuchsmethode, die sich von der von Ramsay u. Young (Journ. Chem. Soc. London **49**, 458 [1886]) angewandten wesentlich unterscheidet, findet sich in der demnächst erscheinenden Dissertation von C. Naumann.

[3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 127 (1907).

Jod als Bodenkörper angenommen werden konnte, ergab, dass nur kleine Differenzen gefunden wurden. Zweifellos sind nun die Bedingungen für die Ermittlung der Partialdrucke nach der genannten Methode über den gesättigten Lösungen die ungünstigsten für derartige Bestimmungen, so dass man annehmen kann, dass die Methode genügend zuverlässige Werte liefert.

Berechnet man nun mit Hilfe dieser Partialdruckwerte und des Barometerstandes während des betreffenden Versuchs die Partialdrucke des Lösungsmittels, so sind, wenn man die Konzentrationen des Jods, wie geschehen ist, in der flüssigen Phase ebenfalls bestimmt, alle Daten gegeben, um die Berechnung der p_0-Werte nach der vorhin angegebenen Gleichung ausführen zu können. Vergleicht man dann diese Werte mit den gesättigten Dampfdrucken der reinen Lösungsmittel bei den betreffenden Temperaturen, so kann festgestellt werden, inwieweit die untersuchten Lösungen den Anforderungen „idealer“ binärer Stoffgemische entsprechen[1]). Die erforderlichen Werte für die gesättigten Dampfdrucke bei den gewünschten Temperaturen mussten allerdings nach den Daten von Regnault[2]), soweit die Siedetemperaturen genau bestimmt waren, graphisch interpoliert werden. In der nachstehenden Tabelle sind nun die Versuchsergebnisse in der Weise zusammengestellt, dass in Spalte 1 und 2 die ermittelten Konzentrationen in der Lösung und im Dampf in g Jod pro 100 g Lösungsmittel, in Spalte 3 der mittlere Barometerdruck während der Versuchsdauer, in Spalte 4 der Partialdruck des Jods, in Spalte 5 der des Lösungsmittels, in Spalte 6 die Grösse $1+\nu$, in Spalte 7 die gefundenen p_0-Werte und in der letzten Spalte die gesättigten Drucke des reinen Lösungsmittels für die betreffende Temperatur verzeichnet sind.

Die Berechnung von π und p erfolgt nach der Gleichung $p = \frac{B \cdot n}{n + N}$ und $\pi = B - p$, da sich bei den siedenden Lösungen die Summe der Partialdrucke der Lösungskomponenten gleich dem Barometerdruck setzen lässt. In der ersten Gleichung bedeutet B den Barometerdruck, n und N die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes im Dampf, die sich einfach aus der Konzentration des Jods pro 100 g Lösungsmittel im Dampf der siedenden Lösung (Spalte 2) er-

[1]) Es hätte auch die Berechnung von π_0, d. h. diejenige des auf das Jod bezüglichen Wertes erfolgen können, jedoch wäre hier wegen Mangels an Daten über den gesättigten Druck des flüssigen Jods bei diesen Temperaturen der beabsichtigte Vergleich nicht möglich gewesen

[2]) Mém. de l'Acad. **26**, 339 (1862); vgl. auch Landolt-Börnstein, 3. Aufl. 1905.

Tabelle 6.

g Jod auf 100 g Lösungsmittel		Barometerstand	π	p	$1+\nu$	p_0 gef.	p_0 nach Regnault	Temperaturbereich
Lösung	Dampf							
				Äther.				
—	—	—	—	—	1·0000	—	760·0	35·5
3·725	0·0184	757·3	0·0406	757·26	1·0109	765·5	—	—
19·288	0·0881	757·8	0·194	757·61	1·0562	800·2	—	—
38·764	0·178	748·8	0·388	748·41	1·1129	832·9	—	—
40·84	0·183	751·2	0·400	750·8	1·1190	840·1	814·0	·37·15
				Schwefelkohlenstoff.				
—	—	—	—	—	1·0000	—	760·0	46·2
2·946	0·0533	755·2	0·120	755·08	1·0088	761·7	—	—
46·59	0·674	762·8	1·536	761·26	1·1394	867·4	850·0	49·9
				Chloroform.				
—	—	—	—	—	1·0000	—	760·0	61·2
3·244	0·460	755·2	1·63	753·57	1·0152	765·0	—	—
6·962	0·888	753·6	3·13	750·47	1·0327	775·0	—	—
9·353	1·137	734·5	3·90	730·6	1·0439	762·7 [1])	—	—
11·00	1·284	750·0	4·50	745·5	1·0517	783·3	784·0	62·3
				Tetrachlorkohlenstoff.				
—	—	—	—	—	1·0000	—	760·0	76·6
2·436	0·743	755·6	3·33	752·22	1·0148	763·3	—	—
7·737	2·041	743·2	9·07	734·13	1·0468	768·5	—	—
8·918	2·295	745·6	10·22	732·38	1·0540	775·1	—	—
11·62	2·660	762·0	12·08	749·92	1·0704	802·7	793·0	78·15
				Benzol.				
—	—	—	—	—	1·0000	—	760·0	80·3
5·302	0·819	755·0	1·89	753·11	1·0163	765·3	—	—
30·538	3·452	752·3	7·89	744·41	1·0938	814·2	—	—
71·327	5·848	746·8	13·17	733·63	1·2191	894·4	—	—
128·80	7·729	746·4	17·31	729·09	1·3955	1017·4	919·0	86·7

mitteln lassen, und für welche die Proportion $\frac{p}{\pi} = \frac{N}{n}$ den Gasgleichungen zufolge gilt; p_0 ergibt sich dann nach S. 562 als das Produkt aus p und $(1+\nu)$, welches die S. 562 angegebene Bedeutung hat.

Bei Vergleich der Werte in Spalte 7 und 8 erkennt man leicht, dass für die violetten Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff die Zunahme der p_0-Werte nur wenig diejenige der wahren gesättigten Dampfdrucke übersteigt; dass aber im Falle des Benzols und Äthers dieser Unterschied ein beträchtlicher ist. Ein solches Verhalten entspricht nun nach Dolezalek solchen Stoffgemischen, bei denen eine Addition der Komponenten eintritt. Wie von ihm speziell an Chloroform-Acetongemischen dargelegt worden ist, muss in diesem

[1]) Wert infolge schwankenden Barometerstandes unzuverlässig.

Fall das Verhältnis von gemessenem Partialdruck zu Molbruch grösser als der für die betreffende Temperatur ermittelte Dampfdruck der reinen Komponente sein. Auch diese Versuche bestätigen also die Auffassung, dass die braunen, bzw. rotbraunen Lösungen grössere Mengen von Additionsverbindung enthalten als die violetten. Man erkennt aber auch, dass bereits beim Schwefelkohlenstoff wenigstens bei höhern Konzentrationen die Bildung von Additionsverbindungen angezeigt wird, ein Schluss, den wir schon aus der immer noch merklichen Veränderung des Spektrums bei Temperaturerhöhung ziehen zu müssen glaubten.

Dolezalek hat weiterhin auch gezeigt, wie der Additionsgrad aus den Dampfdrucken zu berechnen ist. Nimmt man nämlich auch für diesen Fall an, dass die Molenbrüche der unverbundenen Komponenten den Partialdrucken über dem Gemische proportional sind, so gehen die obigen Gleichungen über in:

$$p = p_0 \cdot \frac{Z_{J_2}}{Z_{J_2} + Z_L + J_{J_2L}}; \quad \pi = \pi_0 \cdot \frac{Z_L}{Z_{J_2} + Z_L + Z_{J_2L}},$$

worin in diesem Fall Z_{J_2} die Molekülzahl freien Jods, Z_L des freien Lösungsmittels, Z_{J_2L} diejenige der Additionsverbindung darstellen würde. Unter Anwendung einer erweiterten Form des Massenwirkungsgesetzes, die schon von M. Planck angegeben wurde, lässt sich dann aus den Dampfdrucken p und p_0, bzw. π und π_0 und den Molekülzahlen der zusammengebrachten Komponenten sowohl die Menge der associierten Verbindung als auch die Konstante der Additionsreaktion berechnen, vorausgesetzt, dass die Molekularverbindung von jeder Komponente nur ein Molekül enthält[1]).

Bei dem vorliegenden Versuchsmaterial ist eine solche Berechnung nicht ausführbar, da die Versuche nicht isotherm ausgeführt sind, und auch die erwähnte Interpolation der gesättigten Dampfdrucke der Lösungsmittel der genügenden Genauigkeit entbehrt, doch ist zweifellos durch die Ausführungen von Dolezalek ein Weg gezeigt, zu einer genauen quantitativen Bestimmung des Additionsgrades, bzw. der Konstanten der Additionsreaktion zu gelangen, und man wird die Methode auch auf die temperaturempfindlichern Lösungsmittel ausdehnen können, wenn man den Weg der isothermen Dampfdruckbestimmung beschreitet.

VIII. Farbe der Jodlösungen und chemische Konstitution der Lösungsmittel.

Endlich sei noch mit einigen Worten auf den Zusammenhang zwischen der Beschaffenheit der Lösungsmittel und ihrer Neigung, mit

[1]) Loc. cit. 732 ff.; ferner S. 742.

Jod Additionsverbindungen zu bilden, eingegangen. Vaubel hat darauf aufmerksam gemacht, dass es in erster Linie organische Flüssigkeiten mit einem Gehalt an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel seien, die mit Jod braune Lösungen lieferten. Da diese Elemente typisch „polyvalent“ (Walden) sind, so eignen sie sich dazu, unter Übergang in eine höhere Wertigkeitsstufe Anlagerungsverbindungen zu bilden. Lachmann sagt allgemeiner, dass es überhaupt ungesättigte Verbindungen seien, die braune Lösungen mit Jod lieferten, und dass man eben aus dieser Tatsache zu schliessen berechtigt sei, dass diese braunen Lösungen Additionsverbindungen enthalten müssten. Ohne Ausnahmen ist diese Regel nicht: Die Nitroparaffine liefern mit Jod violette Lösungen. Auf Grund der hier mitgeteilten Versuche ist nun zunächst zu bemerken, dass eine strikte Scheidung der Lösungsmittel in solche, die Jod addieren, und solche, die nur freies Jod enthalten, kaum möglich ist. Die braunen Lösungen von Jod in Äther, Eisessig usw. sind trotz ihrer subjektiv braunen Farbe bezüglich der Quantität der in ihnen enthaltenen Additionsverbindung sicherlich nicht mit den Jodalkohol- oder gar mit den Jodpyridinlösungen auf gleiche Stufe zu stellen. Es zeigen sich also unter den sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln die ähnlichen Unterschiede, wie sie bei den stickstoffhaltigen (Nitroparaffine-Nitrobenzol-Pyridin) etwas charakteristischer zutage treten. Bei quantitativer Verfolgung der Frage wird es jedenfalls möglich sein, unter Wechsel der Lösungsmittel und entsprechend der Grösse seiner Affinität zum Jodmolekül eine Reihe Jodlösungen herzustellen, in denen bei gleicher Konzentration des Gesamtjods ein immer grösserer Teil der Lösungsmittel in Bindung vorhanden ist. Ob es Jodlösungen gibt, in denen das Jod als praktisch unverbunden angesehen werden kann, steht dahin. Die grosse Neigung des Jods, Anlagerungsverbindungen an organische Substanzen zu bilden, erhellt aus einer grossen Anzahl Untersuchungen, die der Isolierung und der nähern Charakterisierung derartiger Verbindungen gewidmet sind, unter denen nur diejenigen von Beckmann und Ebert und Beckmann und Schultz[1]) über die Jodanlagerung an Stickstoffäther und die erwähnte Arbeit von Hantzsch und Denstorff[2]) angeführt seien. Schon hier weisen die letztgenannten Autoren auf die konstitutiven Einflüsse hin, welche für die Färbung des Jods in seinen Lösungen in Betracht kommen und sich beispielsweise darin zeigen,

[1]) Dissertationen, Leipzig 1900 und 1902. Allerdings scheint in den hier untersuchten Fällen die Addition des Jods unter primärer Bildung einer Jodwasserstoffverbindung zu erfolgen.

[2]) Loc. cit.

dass Essigsäure braune, die gechlorten Essigsäuren und Chloral jedoch violette Jodlösungen liefern. Berücksichtigt man anorganische Lösungsmittel, so sieht man recht deutlich, dass der blosse ungesättigte Charakter desselben nicht immer die ausschlaggebende Rolle spielt. In flüssigem Schwefeldioxyd ist Jod zwar mit brauner Farbe gelöst. Es bedarf aber nur einer sehr mässigen Temperatursteigerung, um die Lösung violett zu machen. Bei dem stark ungesättigten Charakter des Schwefeldioxydes sollte man eine grössere Bindungsfestigkeit der Additionsverbindung erwarten.

Ferner löst Phosphortrichlorid Jod violett, Phosphoroxychlorid braun. Im ersten Fall überwiegt offenbar trotz der unvollständigen Sättigung die negative Wirkung des Chlors, im zweiten die anziehende des Sauerstoffes. Während ferner die Alkyljodide nach Lachmann braune Lösungen liefern, ist eine Lösung von Jod in flüssigem Jodwasserstoff trotz der tiefen Temperatur, bei der die Lösung vorgenommen werden muss, wie wir uns überzeugten, violett. Bei dem Vorhandensein organischer Perhalogenwasserstoffverbindungen[1]) von brauner Farbe muss dies auffällig erscheinen.

Zusammenfassend lässt sich jedenfalls sagen, dass die Verhältnisse hier keinesfalls einfach liegen, sondern dass offenbar konstitutive Einflüsse[2]) mannigfaltiger Art die Affinitätsbeziehungen zwischen den Lösungsmitteln und Jod bedingen und regeln, und dass es einstweilen nicht ohne weiteres möglich sein dürfte, in jedem Falle anzugeben, ob eine Verbindung sich an das Jodmolekül in Lösung anlagern wird oder nicht. Auf die Komplikationen, welche durch Associationstendenz des Lösungsmittels eintreten können, ist gelegentlich der Beschreibung der kryoskopischen Versuche hingewiesen worden. Vielleicht sind die von A. Werner in seinem Buche über: „Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie“ mitgeteilten Ansichten über den Begriff der Nebenvalenz und insbesondere die Erkenntnis, dass das Inkrafttreten solcher Nebenvalenzen keineswegs geknüpft ist an das, was man chemisch-polaren Gegensatz nennt, dass vielmehr hierbei ähnliche Kräfte wirken, wie sie die Löslichkeit der Stoffe regeln, geeignet, auch einmal in dieser Beziehung völlige Klarheit zu bringen.

---

[1]) Vgl. obige Zitate.

[2]) Bemerkenswert in dieser Beziehung sind die Untersuchungen von R. Kremann (Monatshefte f. Chemie **25**, 1271), der den Einfluss der Substitution auf die Beständigkeit der Additionsverbindungen zwischen aromatischen Nitroderivaten und Anilin und Naphthalin untersuchte.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Eine nähere spektrale Untersuchung einer grossen Anzahl von Jodlösungen in verschiedenen Mitteln, insbesondere die nähere Verfolgung der von E. Wiedemann zuerst beobachteten Erscheinung der starken Veränderlichkeit der Färbungen gewisser Jodlösungen mit der Temperatur ergab, dass sich die Jodlösungen mehr oder weniger ausgeprägt verhalten wie Lösungsgemische zweier absorbierenden Stoffe, von denen bei Temperaturänderung der eine auf Kosten des andern verschwindet. Das Spektrum des einen ist demjenigen des freien Jods in Dampfform (J_2) ausserordentlich ähnlich, während das andere von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden ist. Wahrscheinlich ist aber allen diesen Spektren ein Absorptionsmaximum im Ultraviolett gemeinsam, dessen eine Absorptionsgrenze sich weit in das sichtbare Gebiet erstreckt.

Dieser Befund steht im Einklang mit der zuerst von E. Beckmann auf Grund ebullioskopischer und kryoskopischer Versuche gewonnenen Vorstellung, dass die Lösungen von Jod Additionsverbindungen mit dem Lösungsmittel enthalten. Unter Erweiterung dieser von A. Hantzsch experimentell gestützten Auffassung lässt sich also sagen, dass in allen auch den sogenannten violetten Lösungen von Jod ein Gleichgewichtszustand von der allgemeinen Form:

$$LmJ_2 \rightleftarrows Lm + J_2$$

anzunehmen ist.

Zu diesem Schlusse führten die folgenden Einzelbefunde:

Bei denjenigen Lösungen, denen ein Absorptionsgebiet im mittlern Teil des sichtbaren Spektrums eigen ist (sogenannte violette Lösungen), verschieben sich beim Abkühlen die Absorptionsgrenzen nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums, beim Erhitzen im entgegengesetzten Sinne, so dass also beim Erhitzen sich die Lösungen der Farbe des freien Joddampfes nähern, beim Abkühlen sich immer weiter von diesem Zustand entfernen. Die dem betreffenden Lösungsmittel charakteristische Absorption im Ultraviolett wird durch das gelöste Jod vergrössert. Eine Erhitzung der Lösung hat aber wiederum einen Rückgang dieser Absorption zur Folge.

Diejenigen Lösungen, die im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums bei dem untersuchten Verdünnungsgrad keine merkliche Durchlässigkeit mehr besitzen (sogenannte braune Lösungen), weisen ebenfalls eine erhebliche Temperaturveränderlichkeit ihrer Spektra auf. Insbesondere zeigen sie eine für weitgehende Addition sprechende Neigung, durch Einwirkung höherer Temperaturen dauernd verändert zu werden.

Ein Zusammenhang zwischen den Spektren dieser und den der violetten Lösungen konnte dadurch hergestellt werden, dass gezeigt wurde, dass einige von ihnen sich durch blosse Temperaturänderung umkehrbar ineinander verwandeln liessen.

Die aus der Art der Temperaturempfindlichkeit zu ziehende Folgerung, dass die Bildung der Additionsverbindung unter Wärmeentwicklung vor sich gehe, konnte durch Betrachtung der Lösungswärmen des Jods in verschieden färbenden Mitteln und durch die Betrachtung der Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur wahrscheinlich gemacht werden.

Insbesondere konnte durch kryoskopische Versuche gezeigt werden, dass die Reihenfolge der Lösungsmittel nach ihrem Additionsvermögen zufolge ihres optischen Verhaltens ebenso in der Grösse der Depressionsanomalien, welche bei gleichzeitigem Auflösen der Komponenten in einem dritten Lösungsmittel auftraten, zum Ausdruck kam, vorausgesetzt, dass keine Komplikationen der Gleichgewichte infolge von Associationserscheinungen auftraten.

Die Verschiedenheit der Lage des von der Absorption des freien Jods herrührenden Absorptionsstreifens im sichtbaren Spektrum in verschiedenen Mitteln und der Mechanismus der spektralen Veränderung, insbesondere die bei Temperaturerniedrigung (Zunahme der Additionsverbindung) auftretende Verschiebung des Absorptionsstreifens nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums, konnte so erklärt werden, dass der Additionsverbindung allgemein ein im Ultraviolett sich findendes Maximum der Absorption zukommt, dessen Wirkungssphäre sich je nach der Natur des Lösungsmittels mehr oder weniger über den dem freien Jod zukommenden Absorptionsstreifen erstreckt. In diesem Fall aber muss bei Änderung der relativen Menge von freiem Jod und Additionsverbindung zugunsten der letztern eine scheinbare Annäherung des Absorptionsmaximums für freies Jod an das Maximum des der Additionsverbindung zukommenden Streifens eintreten.

Weiterhin ist der Einfluss der Verdünnung auf die Lösungsgleichgewichte bei einer Anzahl Lösungsmittel durch Prüfung des Beerschen Gesetzes bei niedrigen Konzentrationen für zwei Lichtarten festgestellt worden. Hierbei ergab sich entgegen der Forderung des Massenwirkungsgesetzes, das für verdünnte Lösungen auch bei chemischer Einwirkung des Lösungsmittels Proportionalität zwischen Additionsverbindung und gelöstem Stoff verlangt, dass das Absorptionsverhältnis für beide Lichtarten bei allen untersuchten Lösungen — ausser bei Pyridin, bei dem das Umgekehrte eintrat — mit sinkender Konzentration

erheblich zunahm. Es kann aus der bei einer grössern Anzahl von Jodlösungen festgestellten nicht unbeträchtlichen molekularen Leitfähigkeit und aus der konstatierten Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung vermutet werden, dass diese beobachteten spektralen Änderungen mit einer Ionisierung der Additionsverbindung in Zusammenhang stehen.

Die Untersuchung der Partialdrucke der Komponenten über siedenden Lösungen höherer Konzentration unter Verwendung für die Untersuchung brauchbarer Lösungsmittel nach einer von E. Beckmann vorgeschlagenen Methode ergab, dass auch bei den hier vorhandenen Temperaturen eine teilweise Verbindung von Jod und Lösungsmittel anzunehmen ist, insbesondere bei den Lösungen, deren Farbe sich vom reinen Violett des Joddampfes wesentlich entfernt.

Abschliessend sei erwähnt, dass im Verlauf der Untersuchung eine Additionsverbindung zwischen Jod und Pyridin von der Zusammensetzung PyJ_2 isoliert, und dass die Molekulardepression des Gefrierpunktes des Tetrachlorkohlenstoffes zu 299 festgestellt wurde.

Leipzig, im August 1909.

Über Herrn Dolezaleks Abhandlung: Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen.

Von

T. S. Patterson[1]).

(Eingegangen am 18. 7. 09.)

In einem neuen Hefte dieser Zeitschrift[2]) ist eine Abhandlung von Herrn Dolezalek erschienen, in der mit überraschender Einfachheit und scheinbar grossem Erfolge einige bemerkenswerte Resultate abgeleitet werden, die die Existenz von Verbindungsmolekeln in Flüssigkeitsgemischen, besonders in Aceton-Chloroformgemischen betreffen.

Da ich an derselben Frage im Zusammenhange mit optischen Untersuchungen[3]) interessiert bin, so wurde meine Aufmerksamkeit durch den fünften Teil der Abhandlung gefesselt, der Dinge enthält, mit denen auch ich mich beschäftigt hatte. In Herrn Dolezaleks Rechnung haben sich einige ernste Fehler eingeschlichen, Fehler, die bei flüchtigem Durchlesen der Abhandlung leicht übersehen werden können; und ich möchte einige Bemerkungen über mehrere Punkte machen, die mir aufgefallen sind.

Herr Dolezalek versucht zu zeigen, „dass beim Vermischen von Chloroform und Aceton eine Verbindung entsteht, welche aus einem Molekül Chloroform und einem Molekül Aceton zusammengesetzt sei", und führt unter andern Beweisen für diesen Schluss folgendes an: „Auch spricht die starke Volumenkontraktion[4]) bei der Mischung für das Auftreten einer Verbindung" (S. 731).

Gegen Ende seiner Abhandlung schreibt er — und auf diese Stelle will ich besonders Bezug nehmen —: „Nachdem wir jetzt in der Lage sind, die molekulare Zusammensetzung der Gemische genau anzugeben, müssen sich auch die Dichtekurven der Mischungen exakt berechnen lassen. Wir wählen das oben eingehend behandelte Beispiel Aceton-Chloroform.

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von K. Drucker.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).
[3]) Journ. Chem. Soc. **95**, 1128 (1909).
[4]) Siehe unten.

1.[1]) „Bei einem Gemisch von 50·83 Molprozenten Chloroform beträgt die Dichte 1·161, während sich nach der Mischungsregel aus den Dichten von reinem Chloroform und Aceton der bedeutend kleinere Wert 1·142 ergibt. 2. Beim Vermischen von Aceton und Chloroform findet also eine sehr starke Kontraktion statt. 3. Die Dichte, als Funktion des Molenbruches aufgetragen, ergibt eine nach der Abszissenachse zu konkave Kurve. 4. Unter der Annahme, dass die Kontraktion lediglich eine Folge der teilweisen chemischen Bindung ist, kann man die Dichte der Aceton-Chloroformverbindung aus der in Tabelle 5 und Fig. 5 angegebenen molekularen Zusammensetzung des Gemisches leicht mit Hilfe der Mischungsregel ableiten. Man erhält für die Dichte der Verbindung bei 20° den Wert 1·153. 5. Unter Benutzung dieses Wertes und der in Tabelle 5 mitgeteilten molekularen Zusammensetzung des Gemisches sind die in Tabelle 7 angeführten berechneten Werte erhalten worden. Dieselben stimmen mit den gemessenen bis auf ein Promille überein, und selbst diese kleine Abweichung steht noch mit den theoretischen Forderungen im Einklang. Die Dichten beziehen sich auf 20°, die Zusammensetzung des Gemisches jedoch auf 35°. Da die Verbindung unter Wärmeentwicklung entsteht, muss die Konzentration der Verbindung in dem Gemisch bei 20° ein wenig grösser sein als in Tabelle 5 angegeben. Die berechneten Dichten müssen daher ein wenig kleiner sein als die bei 20° gemessenen, was auch der Fall ist" (S. 746 bis 747).

Betrachtet man diese Sätze der Reihe nach, so sind folgende Bemerkungen zu machen.

1. Die theoretische Dichte eines Gemisches im Verhältnisse von 50·83 Molekeln Chloroform und 49·17 Molekeln Aceton muss statt 1·142, wie Dolezalek setzt, 1·159 sein. Der Wert 1·142 ist anscheinend folgendermassen gefunden worden:

$$0{\cdot}5083 \,.\, 1{\cdot}479 + 0{\cdot}4917 \,.\, 0{\cdot}7932 = 1{\cdot}142,$$

also durch völlig falsche Rechenweise.

Der richtige Wert 1·159 ergibt sich aus der Überlegung, dass spez. Gew. $= \frac{\text{Gewicht}}{\text{Volumen}}$. Das Gewicht von 0·5083 g-Molekeln Chloroform beträgt 60·735 g, das Volumen 41·07 ccm. 0·4917 g-Molekeln Aceton wiegen 28·518 g, das zugehörige Volumen ist gleich 35·95 ccm. Daher:

$$d = \frac{89{\cdot}253}{77{\cdot}02} = 1{\cdot}159.$$

---

[1]) Ich führe diese Zahlen zur Erleichterung beim spätern Verweisen auf diese Stellen ein.

2. Dieser Wert 1·159 liegt also dem wirklich gefundenen 1·161 sehr nahe, und die Kontraktion, die für diese Mengen — 41·07 ccm Chloroform und 35·95 ccm Aceton nur 0·14 ccm ausmacht, kann sicherlich nicht als „sehr stark" bezeichnet werden. Sie beträgt tatsächlich nur $^1/_9$ von der, die auftreten müsste (1·28 ccm), wenn, wie Dolezalek irrtümlicherweise annimmt, die theoretische Dichte 1·142 betrüge.

3. Die theoretische Dichte eines Gemisches von zwei Flüssigkeiten ist in der Tat nur ausnahmsweise — in solchen Fällen, wo die Molekularvolumina der beiden Komponenten zufällig einander gleich sind — eine lineare Funktion der molekularen Zusammensetzung. Die theoretische Dichte ist aber immer eine lineare Funktion der Volumenzusammensetzung.

4. „Unter der Annahme, dass die Kontraktion lediglich eine Folge der teilweisen chemischen Bindung ist", berechnet Herr Dolezalek die Dichte der Aceton-Chloroformverbindung und erhält dafür den Wert 1·153. Ich verzichte im Augenblick auf eine Diskussion dieser sehr anfechtbaren Annahme und will nur bemerken, dass, wenn auch das Verfahren, durch das Dolezalek diesen Wert erhält, mir nicht klar ist, es ganz sicher ist, dass dieser Wert fast genau die theoretische Dichte (1·1533) eines äquimolaren Gemisches von Aceton und Chloroform darstellt, wenn man die Annahme macht, dass keine Volumenänderung eintritt; gerade das Gegenteil von der, auf der Dolezaleks Angabe zufolge seine Berechnung beruht.

5. Bedenkt man, dass die theoretische Dichte des Flüssigkeitsgemisches falsch berechnet, die Mischungskontraktion also neunmal so gross angenommen ist, als sie sein dürfte, dass die Dichte der angenommenen Verbindung angeblich mit Rücksicht auf diese Kontraktion, tatsächlich aber nicht so berechnet ist, so scheint es etwas auffällig, dass Herrn Dolezaleks berechnete Dichten eines Gemisches von Aceton, Chloroform und Aceton-Chloroform irgend eine Übereinstimmung und gar eine innerhalb $^1/_{1000}$ zeigen sollten. Wenigstens muss der Versuch, eine so kleine Diskrepanz zu erklären, zweifellos als überflüssig betrachtet werden.

The University, Glasgow.

Dichte des Chlorwasserstoffes und das Atomgewicht des Chlors[1].

Von

Otto Scheuer.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 10. 09.)

Einleitung.

Die exakte Bestimmung der Gasdichten hat in den letzten Jahren ausserordentlich an Bedeutung gewonnen, seitdem Rayleigh und Ramsay den Unterschied in der Dichte des atmosphärischen und des chemisch dargestellten Stickstoffes mit dem Gehalt des Luftstickstoffes an Argon und den andern Edelgasen erklären konnten, und es nötig geworden war, die klassischen Arbeiten von Stas über die Atomgewichte einer Revision zu unterziehen. Es gelang das Atomgewicht des Stickstoffes in hervorragend genauer Weise zu bestimmen, und da dieser Wert in der engsten Weise durch die Arbeiten von Stas mit dem des Sauerstoffes, des Silbers, der Halogene und der Alkalien verknüpft worden war, mussten deren Atomgewichtszahlen neuerdings bestimmt werden, da sie Stas als grundlegende Werte gedient hatten, und die Atomgewichte aller andern Elemente mehr oder weniger von ihnen abhingen.

Die Methoden der Atomgewichtsbestimmung sind teils rein chemisch-gravimetrische, teils physikalisch-chemische. Beide erfordern, wie es bei der Natur und Wichtigkeit des Gegenstandes nicht anders zu erwarten steht, neben einer ausserordentlichen Technik, die Anwendung minutiösester Sorgfalt in der Arbeit mit Produkten höchster Reinheit, drei Bedingungen, die unbedingt zusammenwirken müssen, um ein verlässliches Resultat zu erreichen. Sie ermöglichen durch die Mannigfaltigkeit der anzuwendenden Körper und die Variationen in der Arbeitsweise, dieselbe Zahl auf verschiedenen Wegen zu gewinnen, die unvermeidlichen systematischen, sowie die persönlichen Fehler auszumerzen und eine dem absoluten Wert sehr nahestehende Zahl zu erhalten.

[1]) Compt. rend. **149**, 599 (1909).

Beide Methoden haben gemeinsam, dass man reinste Ausgangsmaterialien anwendet, ohne störende Nebenreaktionen den gewünschten Körper darstellt und in der sorgfältigsten Weise wägt; jeder neue Fall bringt neue Fehlerquellen, die untersucht und aufgeklärt werden müssen um beseitigt oder in Rechnung gezogen werden zu können. Bei der Betrachtung der nach den beiden Methoden erzielten Resultate findet man, wie schon Guye[1]) gezeigt hat, dass die erhaltenen Werte in sehr guter Weise miteinander übereinstimmen, und dass die Messergebnisse für dieselbe Zahl im einzelnen Fall die gleichen Abweichungen vom Mittelwert zeigen.

Obwohl nun die physikalisch-chemischen Methoden den chemisch-gravimetrischen insofern nachstehen, als diese auf rein chemischem Wege das gesuchte Resultat liefern, bieten sie doch infolge ihrer verhältnismässigen Einfachheit und der darin erreichten sehr gut ausgebildeten Technik, die für alle Gase etwa dieselbe ist, ein ausgezeichnetes Mittel zur genauen Bestimmung der Atomgewichte. Sie erstrecken sich in erster Linie auf das Arbeiten mit Gasen. Die Möglichkeit der einfachen Anwendung von fester Kohlensäure und flüssiger Luft gestattet in einigen kurzen Destillationen ein Gas grösster Reinheit darzustellen, und sobald man es mit einer gasförmigen Verbindung zu tun hat, die erlaubt, das Molgewicht des Gases direkt auf den Sauerstoff oder ein anderes wie dieser genau bestimmtes Element, z. B. den Wasserstoff zu beziehen, gibt sie ein willkommenes Mittel, eine neue Zahl, zum Vergleich mit der für das betreffende Element bereits aufgestellten, zu gewinnen.

Die physikalisch-chemischen Methoden der Molgewichtsbestimmung beruhen darauf, dass man die Dichten der Gase auf Sauerstoff als Einheit bezogen feststellt. Dazu ist die Wägung eines bekannten Volumens des Gases und die Ermittlung seiner Kompressibilität oder seiner kritischen Konstanten nötig, woraus man nach einer der später anzuführenden theoretischen Überlegungen, die sämtlich aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung hervorgehen, das Molgewicht berechnet.

Diese Bestimmung der physikalisch-chemischen Eigenschaften und physikalischen Konstanten der Gase, die mit der Feststellung ihres Molgewichtes im engsten Zusammenhange stehen, haben unsere Kenntnis über die Natur der Elemente und ihrer Verbindungen sehr bereichert, und es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, welche fruchtbringende Bedeutung dadurch die Gleichung von van der Waals gewonnen hat, die dabei gleichzeitig wichtige Zusätze erfuhr.

[1]) Journ. Chim. Phys. **3**, 322—354 (1905); **4**, 174—185 (1906); **5**, 203—233 (1907).

Die in Anwendung stehenden physikalisch-chemischen Methoden zur Messung der Gasdichten sind die Volumeter- und die Ballonmethode.

Bei der ersten wird ein genau kalibrierter Rezipient, der meistens grössere Dimensionen (mehrere Liter) hat, mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt, das aus einem Apparat entwickelt wird, den man vor und nach der Füllung des Rezipienten wägt. Oder es wird das im Volumeter gemessene Gas in einem geeigneten Apparat kondensiert, und dieser leer und nach der Kondensation des Gases mit einem Gegengewicht von gleichem Volumen und Gewicht gewogen.

Bei der Ballonmethode, die schon von Regnault angewendet wurde, gelangt ein genau kalibrierter Ballon leer und mit Gas gefüllt mit seinem Gegengewicht zur Wägung. Sie bietet den Vorteil, dass man mehrere Ballons zur gleichen Zeit anwenden kann, wodurch sich die Genauigkeit erhöht, da der Mittelwert aus einer grössern Anzahl von Resultaten gezogen wird, wobei man gleichzeitig bei dem verschiedenen Volumen der Ballons deren Kalibrierungsfehler, wenn er überhaupt in einer das Resultat beeinflussenden Weise vorhanden wäre, ausschaltet. Dadurch hat man auch ein Mittel, über das Auftreten einer Kondensation des Gases an der Innenwand der Ballons Aufschluss zu erhalten, da deren Grösse notwendigerweise mit dem Volumen des Ballons sich ändern wird. Für ein kleines Volumen muss sie grösser sein, also auch ein grösseres Resultat für die Dichte, bzw. für das Molgewicht des Gases geben, da die Grösse der Kondensation von dem Verhältnis der Oberfläche des Ballons zu seinem Volumen abhängt, welches Verhältnis sich durch den Quotienten $\frac{3}{\text{Radius}}$ ausdrückt. Wie jedoch schon die Messungen der Dichte von SO_2[1]) und NO[2]) gezeigt haben, erhielt man mit kleinen und grossen Ballons dieselben Werte, wenn man nur Sorge getragen hatte, die Ballons mit dem trockenen Gase mehrere Male hintereinander abwechselnd zu füllen und zu evakuieren, um die an der Glaswand haftende Feuchtigkeit zu entfernen und die Oberfläche des Glases selbst mit dem betreffenden Gase zu sättigen. Dieses unerlässliche Ausstrocknen der Ballons mit dem zu messenden Gas gewinnt noch an Bedeutung, wenn man es mit so ausserordentlich hygroskopischen Gasen zu tun hat, wie es die Halogenwasserstoffe sind. So bemerken Guye und Ter Gazarian[3]) aus-

[1]) G. Baume, Journ. Chim. Phys. 6, 1 (1908); Baume und Perrot, ebenda 610.

[2]) Guye und Davila, Mém. de la soc. de phys. et d'hist. nat. Genève 35, 635, 1908.

[3]) Mém. de la soc. de phys. et d'hist. nat. Genève 35, 656—658 (1908).

drücklich bei ihrer Bestimmung der Dichte von Chlorwassertoff, dass die erhaltenen Dichtezahlen von Messung zu Messung abnehmen, bis sie nach einer Anzahl von Füllungen konstante Zahlen erhielten.

Bisherige Versuche zur Bestimmung des Gewichtsverhältnisses zwischen Chlor und Wasserstoff.

Dixon und Edgar[1]) ermittelten das Gewichtsverhältnis bei der Verbindung von Wasserstoff und Chlor durch direkte Synthese des Chlorwasserstoffes aus den Elementen. Sie stellten durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorsilber zwischen gereinigten Kohlenelektroden Chlorgas her, das verflüssigt und in einem zugeschmolzenen Rohr gewogen wurde, aus dem es dann in eine Verbrennungskugel verdampfte. In dieser wurde es mit Wasserstoff durch einen elektrischen Funken zur Zündung gebracht und zu Chlorwasserstoff vereinigt. Der Wasserstoff war durch Elektrolyse von Baryumhydroxydlösung erhalten und nach dem Trocknen in einem gewogenen Rohr von Palladium absorbiert worden, aus dem er durch Erhitzen entwickelt wurde. Der in der Verbrennungskugel entstandene Chlorwasserstoff wurde dort unter Eiskühlung von Wasser absorbiert. Etwa 2% des Chlors blieben frei und wurden mit Jodkali bestimmt, während der durch Einwirkung von Chlor auf das Wasser entstandene Sauerstoff, sowie Spuren von Luft und unverbranntem Wasserstoff im Restgase, nach Entfernung der in einer Waschflasche zurückgehaltenen Joddämpfe, zur Bestimmung gelangten. Bei jedem Versuch wurden von 11 bis 13 Liter eines jeden Gases verbrannt. Als Mittel aus neun Versuchen erhielten sie für

$H = 1$	$35{\cdot}195 \pm 0{\cdot}0019$	Gewichtsteile Cl
$O = 16$	$35{\cdot}463$	" "

Edgar[2]) verbrannte eine gewogene Menge Chlorgas in einem Quarzballon, der eine bekannte Quantität Wasserstoff enthielt, und brachte den erhaltenen mit flüssiger Luft kondensierten Chlorwasserstoff zur Wägung. Aus acht Bestimmungen ergab sich als Mittelwert für

$$H = 1 \qquad Cl = 35{\cdot}193,$$
$$O = 16 \qquad Cl = 35{\cdot}462,$$

also eine Zahl, die auf $^1/_{35\,000}$ mit der früher genannten von Dixon-Edgar übereinstimmt.

Noyes und Weber[3]) verglichen Wasserstoff und Chlor ebenfalls direkt. Sie leiteten über eine gewogene Menge erhitzten Kaliumplatin-

[1]) Phil. Trans. **205**, 169—200 (1905).
[2]) Mem. Manchester Phil. Soc. **52**, 1—2 (1908).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 13—29 (1908).

chlorid ein bekanntes Gewicht von Wasserstoff, den sie aus Palladiumwasserstoff entwickelten. Der erhaltene Chlorwasserstoff wurde kondensiert und gewogen. Als Resultat aus elf Versuchen erhielten sie, wenn

	$H = 1$	$Cl = 35{\cdot}186$	$HCl = 36{\cdot}186$,	
Noyes[1])	$H = 1{\cdot}00787$	$Cl = 35{\cdot}461$	$HCl = 36{\cdot}469$	$Ag = 107{\cdot}87$,
Morley[2])	$H = 1{\cdot}00762$	$Cl = 35{\cdot}452$	$HCl = 36{\cdot}460$	$Ag = 107{\cdot}89$,

d. h., dass der Wert für $Cl = 35{\cdot}461$ nach Noyes' Bestimmung auf $H = 1{\cdot}00787$ bezogen um $^9/_{35000}$ oder rund $^1/_{4000}$ grösser ist als der auf Morleys Einheit $H = 1{\cdot}00762$ bezogene Wert $Cl = 35{\cdot}452$.

Noyes selbst bezeichnet das Mittel von 35·457 aus diesen beiden Zahlen als den wahrscheinlichsten Wert, der auch mit dem Wert von $Ag = 107{\cdot}89$ übereinstimmt, wie er sich auf Grund der in Genf ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Stickstoffs[3]) und nach den Resultaten von Richards und Forbes[4]) durch deren Bestimmung des Verhältnisses von Ag zu $AgNO_3$ ergibt, wobei $Cl = 35{\cdot}457$ wird.

Eine frühere Arbeit von Richards und Wells[5]) zur Ermittlung des Verhältnisses $Ag : Cl$ ergab unter Annahme von $Ag = 107{\cdot}93$, für $Cl = 35{\cdot}473$, welche Zahl jedoch auch zu 35·457 wird, wenn man für Silber den wahrscheinlichern Wert von 107·89 setzt.

Die Zahl 35·473 für Chlor und damit die für $Ag = 107{\cdot}93$ schien durch die Messung der Dichte des Chlorwasserstoffes von Leduc[6]), der hierfür die Zahl 1·6407 fand, welche für $Cl = 35{\cdot}477$ gibt, bestätigt zu werden. Leduc selbst bezeichnet jedoch die letzte Dezimale als unsicher und sagt nichts über die Anzahl seiner Messungen. Er trocknete das aus Kochsalz und Schwefelsäure dargestellte Gas über Pentoxyd, wobei man leicht bei zu feuchtem Gas flüchtige Phosphorverbindungen[7]) erhält, die die Dichte des Gases zu gross werden lassen. Ausserdem dürften seine Ballons noch nicht vollständig ausgetrocknet gewesen sein, welcher Umstand, wie bereits früher angedeutet, ebenfalls zu grosse Dichtezahlen erhalten lässt.

Gray[8]), der den Chlorwasserstoff ebenso wie Leduc herstellte, fand in sechs Versuchen als Mittelwert für die Dichte des Chlorwasserstoffes die Zahl 1·6397, die für $Cl = 35{\cdot}456$ gibt.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1718 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 1 (1896).
[3]) Journ. Chim. Phys. **4**, 181—183 (1906).
[4]) Carnegie, Instit. Publ. Washington **69**, 47 (1907).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 56 (1905).
[6]) Ann. Chim. Phys. [7] **15**, 94 (1898).
[7]) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 459 (1905)
[8]) Proc. Chem. Soc. **23**, 119 (1907).

Guye und Ter Gazarian[1]) erhielten für ebenfalls aus Kochsalz und Schwefelsäure hergestellten Chlorwasserstoff als Mittel aus vier Werten die Zahl 1·6398 für die Dichte, wonach $Cl = 35{\cdot}460$ wird, welche Zahl ebenso wie die von Gray, in annehmbarer Weise mit der von Dixon und Edgar gefundenen übereinstimmt. Diese Dichtezahlen differieren aber um $^1/_{1600}$, bzw. $^1/_{1800}$ von der von Leduc aufgestellten.

Seit diesen zwei Dichtebestimmungen haben nun Gray und Burt[2]) eine neue Reihe von Messungen veröffentlicht. Salzsäuregas, das sie nach verschiedenen Methoden erhalten und durch fraktionierte Destillation gereinigt hatten, wurde in Holzkohle kondensiert und gewogen. Das Mittel aus 21 Bestimmungen ergab für die Dichte $1{\cdot}63900 \pm 0{\cdot}00004$ und bei Anbringung einer Korrektion für die Kondensation (wobei sie nicht angeben, wie sie selbe ermittelten) an den Wänden des Ballons und seiner Adsorption durch das Hahnfett, wird diese Zahl auf 1·63885 erniedrigt

Ausserdem wurde das Gas in acht Versuchen analysiert, indem es über erhitztes Aluminium geleitet wurde, welches das Chlor des Chlorwasserstoffes absorbiert, während der Wasserstoff im Volumeter zur Messung gelangte, wobei sich als Volumenverhältnis von $2H : HCl$ die Zahl $1{\cdot}00790 \pm 0{\cdot}00002$ ergab.

Aus der erhaltenen Dichtezahl für HCl und der des $H = 0{\cdot}089873$, berechnet sich das Molgewicht von HCl, wenn man mit Morley das Atomgewicht des $H = 1{\cdot}00762$ setzt, nach:

$$\left(\frac{1{\cdot}63835}{0{\cdot}089873} \cdot \frac{2}{1{\cdot}00790}\right) \cdot 1{\cdot}00762 = 36{\cdot}461 \quad \text{und} \quad Cl = 35{\cdot}453.$$

Dieser Wert unterscheidet sich nur um $^1/_{35000}$ von dem von Noyes und Weber $Cl = 35{\cdot}452$, wenn man deren Resultat auf Morleys Wert für $H = 1{\cdot}00762$ bezieht, aber um $^1/_{3500}$ von der Zahl Dixon und Egdars, $Cl = 35{\cdot}463$.

Wir sehen also die Dichte des Chlorwasserstoffes sowohl wie das Atomgewicht des Chlors zwischen ziemlich weiten Zahlen je nach dem Experimentator und dem dem Wasserstoff zuerkannten Verbindungsgewicht schwanken.

Da wir uns hier nur mit dem Gewichtsverhältnis zwischen H und Cl befassen, können wir nicht auf die direkten Bestimmungen des

[1]) Compt. rend. **143**, 1233 (1906).

[2]) Proc. Chem. Soc. **24**, 215 (1908). Siehe Nachwort zu dieser Arbeit.

Atomgewichtes des Chlors eingehen, die von Leduc[1]), Moissan und Binet[2]) und Guye und Fluss[3]) ausgeführt worden sind.

Wahl der Methode.

Da nun die Resultate von Gray und Burt von der ersten von Gray veröffentlichten Zahl um fast $^1/_{2000}$ abweichen, und diese Zahl in guter Übereinstimmung mit dem von Guye und Ter-Gazarian gefundenen Wert für die Dichte des Chlorwasserstoffes war, welcher Wert ein dem von den andern genannten Autoren ähnliches Atomgewicht für das Chlor, nämlich rund 35·46 ergab, der auch in die internationale Atomgewichtstabelle 1909 aufgenommen wurde, erschien es uns nötig, die Dichte des Chlorwasserstoffes von neuem zu bestimmen.

Wir wählten dazu die im hiesigen Laboratorium besonders geübte Ballonmethode, für welche Wahl noch der Umstand bestimmend war, dass wir eine Berührung von Quecksilber und Chlorwasserstoff vermeiden wollten, die zur Bildung von Wasserstoff Anlass geben kann, der, dem schwereren Chlorwasserstoff in geringer Menge beigemischt, dessen Dichte bedeutend herabdrücken muss, wie folgende Rechnung zeigt.

Wenn wir mit Guye und Ter Gazarian das Gewicht eines Liters *HCl*-Gas unter 45° Breite bei 0° und 760 mm am Meeresniveau gemessen zu 1·6398 annehmen, so haben wir:

100 000 $^1/_{100}$ ccm *HCl*-Gas = 1·6398 g und
100 000 „ „ *H*-Gas unter den gleichen Umständen = 0·08987 g.

Für je $^1/_{100}$ ccm *H*, der sich im Liter *HCl*-Gas befindet, sind $\frac{1{\cdot}6398}{100\,000}$ g *HCl* von 1·6398 g abzuziehen und durch $\frac{0{\cdot}08987}{100\,000}$ g *H* zu ersetzen, $^1/_{100}$ ccm *H* verringert also die Dichte von 1·6398 um $\frac{1{\cdot}6398 - 0{\cdot}08987}{100\,000} = \frac{1{\cdot}54994}{100\,000}$.

Es genügen also 0·5 ccm Wasserstoff, resp. 0·6 ccm pro Liter, um die Dichte des Chlorwasserstoffes auf 1·6390, bzw. 1·63885 herabzudrücken. Man kann sich nun fragen, ob bei der volumetrischen Methode von Gray und Burt der Chlorwasserstoff nicht etwas Wasserstoff enthielt, der bei einem Angriff der Holzkohle oder des Quecksilbers durch den Chlorwasserstoff entstehen könnte[4]).

Daraus geht hervor, dass wir bei unsern zu unternehmenden Messungen zu trachten hatten, ein reinstes Gas anzuwenden, das von

---

[1]) Compt. rempt. **140**, 642 (1905).
[2]) Bull. Soc. Chim. **31**, 997 (1904).
[3]) Journ. Chim. Phys. **6**, 732—768 (1908).
[4]) Siehe Nachwort zu dieser Arbeit.

schwerern Gasen frei sein musste, und soweit als möglich alles zu vermeiden, was eine wie immer geartete Verunreinigung durch andere Gase vor dem Augenblick seines Eintrittes in die zu wägenden Ballons zur Folge gehabt hätte. Dazu gehört vor allem der Wasserstoff, der in den Quecksilber enthaltenden Apparatteilen entstehen kann.

Wir gingen deshalb von folgenden Bedingungen aus.

1. Anwendung eines ganz aus Glas geblasenen Apparates, bei dem Kautschukverbindungen nur zum Befestigen der Ballons beim Füllen und Evakuieren im Gebrauch waren. Die Glashähne von Geissler in Bonn wurden einzeln auf ihren sichern Verschluss geprüft und zeigten nach achttägigem Stehen des ganz evakuierten Apparates keine Abnahme des Vakuums.

2. Als Hahnfett wurde eine Schmelze von 20 g Kautschuk, 8 g Vaseline und 3 g Paraffin verwendet, die ein gutes Schliessen bei leichtem Drehen der Hähne gestattete und erst nach wochenlanger Einwirkung von *HCl*-Gas etwas steif, also wenig davon angegriffen wird[1].

3. Zur Erzeugung des Salzsäuregases diente reinstes Kochsalz von Kahlbaum, bei dem man sich vor seiner Anwendung von der Abwesenheit von Bromid, Jodid und Nitrat überzeugte, ferner reinste konzentrierte Schwefelsäure, die man auch zum Vertrocknen des Chlorwasserstoffes benutzte, und die man unter Durchleiten trockener Luft von den etwa darin enthaltenen Spuren von Stickoxyden befreite. Für die drei letzten Versuchsreihen wendeten wir übrigens das noch zweimal von uns selbst umkristallisierte und getrocknete Kochsalz an.

4. Um eine Reaktion von Wasserdampf und Pentoxyd und Verunreinigung des *HCl*-Gases durch die früher erwähnten flüchtigen Phosphorverbindungen zu verhüten, wurde es erst in zwei mit Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflaschen vorgetrocknet und dann in flüssiger Luft kondensiert, bevor es über das Pentoxyd ging. Da Chlorwasserstoff bei 83·7° unter Atmosphärendruck siedet, bleibt die nach dem Passieren der Schwefelsäure noch in ihm enthaltene Feuchtigkeit zum allergrössten Teil in den letzten Anteilen des flüssigen Chlorwasserstoffes, die man bei der fraktionierten Destillation verwirft, und nicht mehr über das Pentoxyd sendet.

---

[1]) Die Wahl und das Auffinden eines guten Hahnfettes gehören zu den grössten Schwierigkeiten beim Arbeiten mit Gasen, fast für jedes einzelne Gas ist ein anderes Fett herzustellen. Ein gutes Fett soll von dem betreffenden Gas nicht angegriffen werden, in einem leicht flüchtigen Mittel, wie Äther, löslich sein und bei der Versuchstemperatur eine zu vernachlässigende Dampfspannung besitzen. Da Guye und Ter Gazarian ein Fett ähnlicher Zusammensetzung, wie die oben genannte ohne Nachteil anwendeten, konnten wir von einem neuen Fett absehen.

5. Anwendung mehrerer bereits bei andern Gasdichtbestimmungen erprobter Ballons verschiedener Grösse, um die Wirkung der verschiedenen Oberflächengrössen und etwa vorhandene Kalibrierungsfehler auszuschalten, sowie um über das Auftreten einer Kondensation in den Ballons Aufschluss zu erhalten.

6. Die Ballons wurden vor dem Gebrauch zu den eigentlichen Messungen erst einige Male mit trockener Luft und dann mit reinem Chlorwasserstoff gespült und nun vollständig evakuiert, um mit einer Füllung von *HCl*-Gas durch 10 Tage sich selbst überlassen zu bleiben. Hierauf wurden sie nach dem neuen Evakuieren noch zweimal mit trockenem Salzsäuregas gefüllt und davon evakuiert und für die erste Dichtbestimmung gewogen. In dieser Zeit konnte man auch den stärksten Angriff des Hahnfettes als vor sich gegangen betrachten und annehmen, dass durch die zwei letzten Spülungen mit reinem *HCl*-Gas entstandene fremde Gase und die letzten Feuchtigkeitsspuren aus den Ballons entfernt seien, sowie, dass sich die innere Glaswand des Ballons mit Salzsäuregas gesättigt habe.

7. Das Manometer, das Vakuummeter und die Quecksilberpumpe sind durch Hähne vom Chlorwasserstoff geschieden, welche nur im Bedarfsfalle für die nötigsten Augenblicke geöffnet wurden, um eine Reaktion zwischen Quecksilber und Gas auf ein Minimum zu beschränken.

Herstellung und Kalibrierung der Ballons.

Die Messungen der Dichte des Chlorwasserstoffes wurden mit Ballons ausgeführt, die im hiesigen Laboratorium bereits den Herren Guye und Davila[1]), Ter Gazarian[2])[3]), Baume[4]), Perrot[5]) und Stahrfoss[6]) für Dichtebestimmungen anderer Gase gedient hatten, und deren Resultate sich in sehr guter Übereinstimmung mit den von andern Forschern befinden, so dass wir ohne weiteres den von den genannten Herren vorgenommenen Kalibrierungen der Ballons vertrauen konnten. Trotzdem haben wir am Schlusse unserer Versuche einen der Ballons zur Kontrolle nochmals kalibriert, um zu sehen, ob er seit seiner im Winter 1906 erfolgten Volumenbestimmung eine Änderung erlitten habe, die grösser ist, als der bei der Kalibrierung mögliche Fehler. Da wir

[1]) Mém. de la Soc. de Phys. et d'hist. nat. de Genève **35**, 615—655 (1908).
[2]) Mém. de la Soc. de Phys. et d'hist. nat. de Genève **35**, 656—658 (1908).
[3]) Journ. Chim. Phys. **7**, 337—361 (1909).
[4]) Journ. Chim. Phys. **6**, 1—91 (1908).
[5]) Journ. Chim. Phys. **6**, 610—619 (1908); **7**, 369—374 (1909).
[6]) Arch. scienc. phys. et natur. **28**, 384 (1909).

ausserdem noch mehrere neue Ballons kalibriert haben, und es für sehr wichtig halten, die Kenntnis und Übung der Gasdichtebestimmung einer möglichsten Verbreitung zugänglich zu machen, wollen wir einige Worte über die Herstellung und Kalibrierung solcher Ballons sagen, von denen in erster Linie die spätern Resultate abhängen, wiewohl schon anderwärts in mehr oder weniger ausführlicher Weise davon gesprochen wurde.

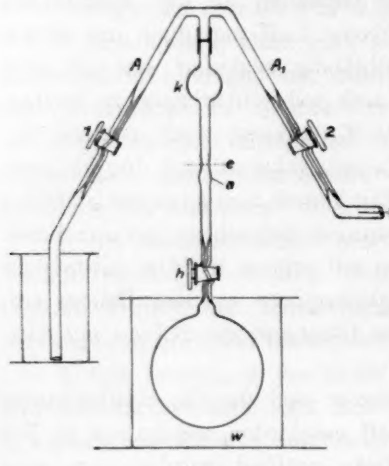


Fig. 1.

Man wählt zwei neue dickwandige Ballons aus Ilmenauer Glas, deren Volumen bis zum Ansatz des Halses am Kolben mit Wasser ausgemessen auf etwa 5 ccm übereinstimmen. Der Hals wird am Kolbenansatz vor dem Gebläse abgezogen und an den grössern Ballon, der als Gegenwicht dienen wird, ein etwa 10 mm weites Rohr von 15 cm Länge angelötet.

An den andern Ballon lötet man einen erprobten Geisslerschen Kapillarhahn, dessen eines Ende vorher an ein Glasrohr gelötet wurde, das man mit der Kugel *k*, der Auftreibung *a* und der Einschnürung *e* versehen hat, wie Fig. 1 zeigt. In dem so hergestellten Ballon, der nach dem Anlöten des Hahnes auf seiner ganzen Oberfläche in der Gebläseflamme sorgfältig angewärmt und angerusst worden war, wird nach der Evakuierung an der Wassersaugpumpe durch den ungefetteten Hahn Königswasser eingezogen, und der Ballon mit seinem Inhalt bei herausgezogenem Hahnkücken eine Stunde am Wasserbad erwärmt. Hierauf wird an der Saugpumpe die Säure entfernt, und durch abwechselndes Evakuieren und Füllen mit Wasser und dann mit Alkohol der Ballon gründlich gespült.

Dann saugt man etwa 50 ccm staubfreien Äther in den Ballon, und nun wird erst das Hahnkücken eingefettet und gut in seinem Gehäuse eingerieben, damit alles überflüssige Fett austreten kann. Bei dem nachfolgenden Entfernen des Äthers aus dem Ballon wird das in die Hahnbohrung gedrungene Fett herausgelöst, und jedes Eindringen von Hahnfett in die Kapillare und den Ballon ist nun ausgeschlossen.

Nachdem man den Ballon noch mit reinem Alkohol und Wasser

gespült hat, wird er durch Anlöten oder mit einem nicht pulvernden Kautschukschlauch an dem Rohr AA_1 befestigt, dessen senkrechtes Ende in einen Becher mit eben ausgekochtem und abgekühltem, destilliertem Wasser taucht, während das andere zu einer Saugflasche führt, die an der Wasserpumpe hängt. Der Ballon taucht in ein siedendes Wasserbad w und wird so an der Pumpe evakuiert. Durch abwechselndes Öffnen und Schliessen der Hähne 1 und 2 füllt sich der Ballon bis knapp unter den Hahn h mit siedendem Wasser, das im Vakuum seine Luft abgibt. Nach etwa 40 Minuten Sieden ist das Rohr über h vollständig mit luftfreiem Wasser gefüllt, das bei leichtem Öffnen von 1 unter Schliessen von 2 den leeren Raum unter h ausfüllt.

Nach Abkühlen des Ballons auf Zimmertemperatur sétzt man ihn bis zum Hahn h in feingeschlagenes mit destilliertem Wasser befeuchtetes Eis, wo er nach 5 bis 6 Stunden die Temperatur des schmelzenden Eises angenommen hat. Man schliesst h, entfernt das Rohr AA_1 und entnimmt mit einer Kapillarpipette das über h im Rohr noch befindliche Wasser, spült nach der Reihe das Rohr mit etwas Alkohol und Äther und setzt den noch immer im Eis befindlichen Ballon mit seinem T-Rohr wieder an die Saugpumpe. Durch leichtes äusseres Erwärmen des Rohres über h mit einem warmen Luftstrom wird es in 10 Minuten bis an das Hahnkücken ganz trocken. Das T-Rohr wird abgenommen, das obere Rohrende mit einer Kautschukkappe geschlossen, h geöffnet, der Ballon aus dem Eis gehoben und nach Annahme der Zimmertemperatur mit einem weichen Leinen gereinigt, worauf man ihn in einen Drahtkorb setzt, mit welchem man ihn nach etwa 15-stündigem Verweilen in einer technischen Wage nach Abnahme der Kautschukkappe bis auf 0·005 g wägt. Anfangs zieht sich das Wasser im Ballon zusammen, bis es nach Überschreiten von 4° sich wieder ausdehnt, unter Vorschieben der Luft in das Rohr über h tritt, das es bis etwa a ausfüllt.

Nach der Doppelwägung des Ballons wird er bei offenem Hahn h wieder ins heisse Wasserbad gesetzt, wobei sich das Wasser ausdehnt, und die Kugel ausfüllt. Dieses jetzt über h befindliche Wasser wird durch Schwenken des umgedrehten Ballons ausgeworfen und der Ballon abgekühlt. Die in ihn eingetretene Luft ermöglicht es, ihn an der Saugpumpe vom Wasser zu entleeren.

Er wird jetzt, wie früher, mit reinem Alkohol und Äther gespült und im heissen Wasserbad an das T-Rohr und die Saugpumpe befestigt. Durch abwechselndes Evakuieren und Einströmen trockener, kohlensäurefreier Luft wird der Ballon getrocknet und nach völligem Abkühlen auf Zimmertemperatur unter Ablesung von Luftdruck und

Temperatur geschlossen und nach 15stündigem Verweilen in der Wage wieder mit seinem Drahtkorb gewogen.

Nach nochmaligem Wägen des mit Wasser und des mit Luft gefüllten oder vollständig evakuierten Ballons hat man die zur Berechnung seines innern Volumens nötigen Daten, die höchstens eine Differenz von 0·02 g aufweisen. Für einen Ballon von 300 ccm macht dies einen Fehler von $\pm \frac{2}{30\cdot000}$ ccm, der sich bei einem Volumen von 800 ccm auf $\pm \frac{1}{40\cdot000}$ ccm erniedrigt. So erhielten wir z. B. bei der Kalibrierung eines Ballons von 893 ccm einen Kalibrierungsfehler von $\pm \frac{1}{44\cdot650}$ ccm; bei grössern Ballons als ein Liter wird der Fehler meistens etwas grösser.

Nun schneidet man den Ballon bei *e* ab, rundet das Ende in der Flamme und bestimmt sein äusseres Volumen. Hierzu wird der Ballon etwas evakuiert und Quecksilber in einer Menge in ihn eingesaugt, die etwas grösser ist, als das eben bestimmte Innenvolumen in Grammen. Nachdem etwa das gleiche Gewicht Quecksilber in das Gegengewicht eingeführt wurde, hängt man beide Ballons auf je eine Seite der hydrostatischen Wage und gleicht die Wage mit Gewichten erst in der Luft, dann in Wasser aus, wobei der Ballon mit seinem Hahnrohr vollständig untertaucht.

Man findet so die kleine Differenz im Auftrieb, also dem äussern Volumen der beiden Ballons, worauf man aus ihnen das Quecksilber ausgiesst. Je nach dem erhaltenen Resultat bläst man noch eine kleine Kugel in das Rohr des Gegengewichtes oder zieht es an der nötigen Stelle in eine Kapillare aus. Es gelingt mit Leichtigkeit, die äussern Volumina von Ballon und Gegengewicht auf 1 ccm auszugleichen.

Hierauf evakuiert man ein wenig das Gegengewicht, schliesst seine Kapillare an der Lampe und bringt den Ballon auf die eine, das Gegenwicht auf die andere Seite der technischen Wage. Da das Gegengewicht sicher leichter ist als der Ballon, bricht man die Kapillare unter Wasser ab und lässt so viel Wasser eintreten, dass das Gegengewicht um etwa 1 bis 2 g schwerer wird als der Ballon, worauf man das Gegengewicht schliesst.

Es erübrigt noch, die Kontraktion des Ballons zu bestimmen, zu welchem Zwecke man ihn mit seinem Hahnrohr in einen ausgekochten Korkstopfen einzieht, wie ihn Fig. 2 im Querschnitt zeigt, der in der Öffnung des Deckels eines dickwandigen Eisentopfes mit umgebörteltem Rand sitzt. In die eine Öffnung des Korkes setzt man ein Thermo-

meter und schraubt den Deckel unter Zwischenlage eines gefetteten Kautschukringes auf dem Topf fest, den man bis zum Rand mit Wasser füllte.

Durch die freie Bohrung des Korkes wird der Topf mit seinem Deckel vollständig mit Wasser gefüllt, der Ballon bei e mit einem Kautschukschlauch an der Leitung der Quecksilberpumpe befestigt und nun in die offene Korkbohrung ein kalibriertes Kapillarrohr gesetzt, wobei die letzten Luftblasen aus dem Apparat entweichen müssen. Nach dem Paraffinieren des äussern Korkendes füllt man die Kapillare mit einem Haartrichter bis c mit Wasser. Mit der Quecksilberpumpe wird der Ballon evakuiert und der Grad der Leere am Vakuummeter abgelesen. Der Ballon zieht sich zusammen, das Wasser im Kapillarrohr sinkt bis c_1. Hierauf lässt man durch Hahn 1 getrocknete Luft langsam einströmen: der Ballon dehnt sich aus, und das Wasser steigt in der Kapillare bis c_2. Der Volumenunterschied zwischen c_1 und c_2 gibt die Kontraktion des Ballons in ccm zwischen den beobachteten Drucken. Durch die Multiplikation dieses Volumens mit der Dichte der Luft bei der gemessenen Temperatur, erhält man die Kontraktion in Grammen Luft. Das Gewicht eines ccm Luft in Genf beträgt unter mittlern Umständen 0·00117 g, mit welcher Zahl wir in der nachfolgenden Tabelle die Kontraktionen und bei den Resultaten den Auftrieb der Gewichte berechneten.

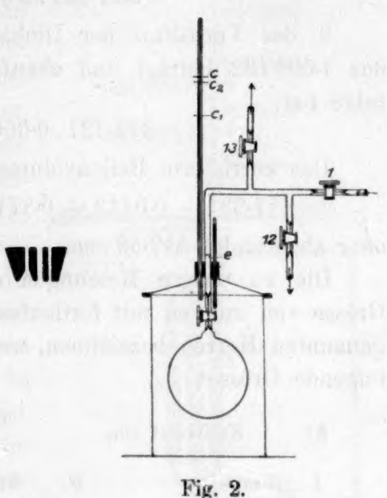


Fig. 2.

Bei der Kalibrierung eines der vorhin genannten Ballons, dessen Volumen bereits Baume zu 317·59 ccm gefunden hatte, erhielten wir folgende Zahlen:

Mit Wasser von 0° gefüllt wog der Ballon	433·497 g
Mit trockener, kohlensäurefreier Luft von 17° u. d. korr. Druck 730·5 mm	116·276 „
Differenz	317·221 g

Diese Zahl ist zu korrigieren, um:

1. den Auftrieb der Gewichte, von denen die Platingewichte keinen Einfluss auf die Korrektur haben. Der Auftrieb der Messinggewichte ist (bei $d = 8{\cdot}4$ für Messing):

$$(317:8{\cdot}4)\,.\,0{\cdot}00117 = 0{\cdot}0442\text{ g}.$$

Diese Korrektur ist von dem Gewicht 317·221 g abzuziehen.

2. das Gewicht der mit dem Ballon gewogenen Luft, das dem Rohgewicht zuzuzählen ist:

$$317{\cdot}221\,.\,0{\cdot}00117 = 0{\cdot}3712\text{ g}.$$

3. das Verhältnis der Dichten des Wassers zwischen 4 und 0°, das 1·000132 beträgt und ebenfalls eine positive Korrektion im Gefolge hat:

$$317{\cdot}221\,.\,0{\cdot}000132 = 0{\cdot}0419\text{ g}.$$

Das korrigierte Ballonvolumen ist also:

$$317{\cdot}221 - 0{\cdot}0442 + 0{\cdot}3712 + 0{\cdot}0419 = 317{\cdot}5899\text{ ccm},$$

oder abgerundet 317·59 ccm.

Die zu unsern Messungen dienenden Ballons, die wir nach der Grösse von nun an mit fortlaufenden Nummern und den Initialen der genannten Herren bezeichnen, welche sie zuerst kalibriert haben, hatten folgende Grössen:

Nr.	Kalibriert von		Volumen bei 0°	Kontraktion zwischen 0 und 760 mm in ccm	in g Luft
1.	*Baume*	*B.*	317·59 ccm	0·035	0·00004095
2.	*Stahrfoss*	*St.*	349·60 „	0·045	0·00005265
3.	*Guye & Davila*	*G. D.*	385·01 „	0·042	0·0000492
4.	*Baume*	*B.*	527·66 „	0·067	0·00007839
5.	*Stahrfoss*	*St.*	578·75 „	0·07	0·0000819
6.	*Stahrfoss*	*St.*	893·16 „	0·13	0·0001521

Wie man sieht, stimmt das bei unserer Kalibrierung erhaltene Resultat genau mit dem schon von Baume bei der ersten Kalibrierung des Ballons Nr. 1 bestimmten überein. Es ist dies eine neue Bestätigung der schon von Leduc und Lord Rayleigh und auch in Genf zu wiederholten Malen gemachten Beobachtung, dass sich das Volumen der Ballons mit der Zeit gar nicht oder in nicht bestimmbaren, jedenfalls in vernachlässigbaren Massen ändert. So findet Leduc in einem Zeitraum von zwei Jahren als Volumen eines Ballons 2276·36 und 2276·30 ccm; Baume und Perrot für einen vier Jahre vorher von Guye und Davila ausgemessenen Ballon 817·63, anstatt 817·65 ccm.

Arbeitsweise des Apparates.

Der zur Ausführung der Messungen dienende Apparat, Fig. 3, besteht aus zwei Teilen, von denen der links von Hahn 11 gelegene zur Herstellung des Chlorwasserstoffes, der andere zum Entleeren und Füllen der Ballons dient.

Der erste Teil des Apparates besitzt einen Ballon *B* von 700 ccm Inhalt, in welchen nach dem vollständigen Aufbau der Apparatur 220 g reinstes Kochsalz durch den Tubus *a* eingebracht werden, worauf man den Tubus mit einem Kautschukstopfen oder durch Zulöten verschliesst und in den Stabtrichter *b* reine konzentrierte Schwefelsäure einfüllt. Indem man die Hähne 2 bis 9 und die Wassersaugpumpe öffnet, während 1, 10 und 11 geschlossen sind, erwärmt man mit der fächelnden Bunsenflamme alle zu evakuierenden Apparatteile, um aus ihnen die Feuchtigkeit zu entfernen, und indem man zeitweise Hahn 9 schliesst und 1 öffnet, bis das Quecksilber in den Manometern wieder um mehrere cm gesunken ist und wieder 1 schliesst und 9 öffnet, spült man die warmen Rohrteile mit der aus *B* angesaugten, in den Waschflaschen *f* und *h* getrockneten Luft. Nach Schliessen von 9 und Öffnen von 1 und 10 bringt man mit der Ölpumpe das Vakuum von 10 auf etwa 2 mm.

Nun schliesst man Hahn 10 und wiederholt noch einmal den Vorgang des Spülens und Evakuierens unter Erwärmung der Rohrteile, indem man in *B* Chlorwasserstoff entwickelt, der bei geschlossenem Hahn 11 und 10 den ganzen

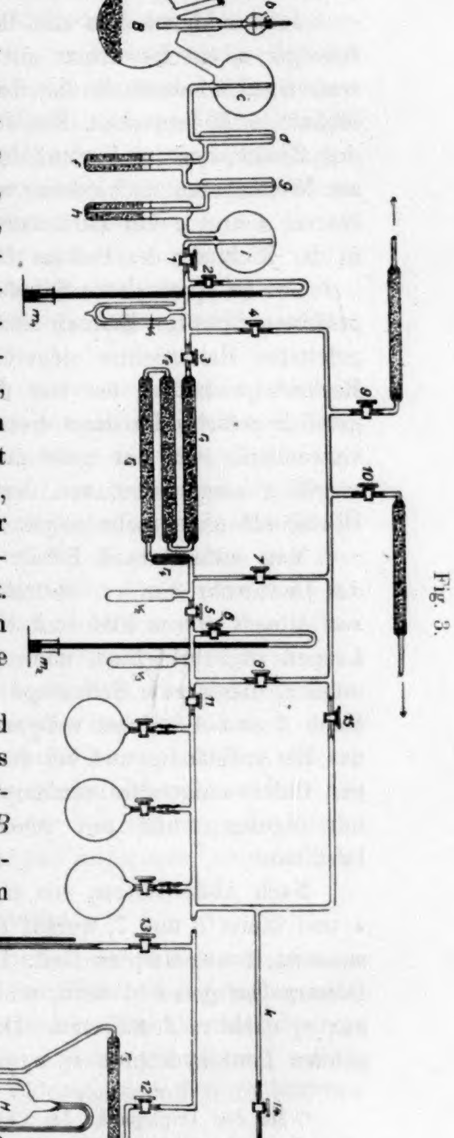


Fig. 3.

Entwicklungsapparat anfüllt und durch 9 in die Saugpumpe genommen wird, bis der Apparat trocken und luftfrei ist, und man mit der Öl-pumpe wieder ein Vakuum von 2 mm erreicht hat.

Jetzt schliesst man alle Hähne ausser 1 und bringt um den Verflüssiger v_1 ein Dewarrohr mit flüssiger Luft, mit der man den Chlorwasserstoff kondensiert, der sich unter einem Druck von kaum 0·1 mm lebhaft in *B* entwickelt. Die 400 ccm fassenden Kugeln *c* und *i* haben den Zweck, den im Verlauf der Reaktion häufig auftretenden Schaum am Weitergehen zu hindern, während die umgekehrt stehenden Waschröhren *d* und *g* ein Zurücksteigen der Schwefelsäure aus *f* und *h* in in der Richtung des Ballons *B* unmöglich machen.

Das in v_1 erhaltene Salzsäureeis ist weiss und hat einen blassrosa gefärbten Schein. Einmal, als die Schwefelsäure in *B* mit einem eingefetteten Hahntrichter eingeführt wurde, war das Eis in v_1 von den Reaktionsprodukten des von der Schwefelsäure mitgerissenen Fettes gelblich gefärbt. Da dann dieser Hahn auch nicht mehr Vakuum hielt, verwendeten wir nur noch den Stabtrichter *b*, dessen Verschlussstab sorgfältig eingerieben, von der Schwefelsäure selbst geschmiert, diese Übelstände nicht mehr zeigte.

Man entfernt nach Erhalt von etwa 10 ccm festem Chlorwasserstoff das Dewarrohr von v_1, bestreicht zeitweise den Verflüssiger bis 1 cm von seinem untern Ende mit einem in Alkohol oder Äther getränkten Lappen und bringt so, ohne ein Rochieren des Eises befürchten zu müssen, dieses zum Schmelzen. Sobald dies eingetreten ist, öffnet man Hahn 9 und 4. Unter weiterm Bestreichen mit dem Lappen schmilzt das Eis vollständig und bei dem jetzt eintretenden Sieden[1]) des flüssigen Chlorwasserstoffes verdampfen alle tiefer als dieser siedenden Verunreinigungen und mit ihnen die, welche die Rosafärbung veranlasst hat.

Nach Abdestillieren von etwa 1 ccm des HCl-Eises schliesst man 4 und öffnet 3 und 7, worauf man wieder rund $^1/_4$ ccm flüssigen Chlorwasserstoff wegdampfen lässt. Indem jetzt 7 geschlossen und v_2 in das Dewargefäss getaucht wird, schliesst man 9 und lässt das Salzsäuregas aus v_1 nach v_2 destillieren. Dabei passiert es die drei horizontal liegenden Pentoxydröhren r_1, r_2 und r_3, die bei einem Durchmesser von

[1]) Da der Triplepunkt des Chlorwasserstoffes unter einem, dem atmosphärischen Druck benachbarten liegt, kann es passieren, dass das Eis bloss sublimiert. Wenn man jedoch Sorge trägt, von vornherein mit dem Lappen das Eis ziemlich rasch zum Schmelzen zu bringen, wird dieser Punkt rasch passiert, und es findet nur noch Sieden der Flüssigkeit unter Atmosphärendruck statt.

2 cm eine Gesamtlänge von 150 cm haben, worauf es im Rohr r_4 in der festgedrückten Glaswolle etwa mitgenommenes Pentoxyd zurücklässt.

Sobald nur noch 1 ccm Chlorwasserstoff in v_1 übrig ist, schliesst man 3 und öffnet 9 und 4, worauf der Rückstand aus v_1 in die Saugpumpe geht. Indem man jetzt in v_2 wie früher in v_1 das Eis zum Schmelzen bringt und die ersten Anteile durch 7 und 9 und dann durch 8 und 9 entfernt, destilliert man das Salzsäuregas unter Zurückbehalten von fast 1 ccm in v_2, nach v_3. Der Rest von v_2 geht in die Pumpe.

Schon in v_2 hatten wir immer ganz weisses Salzsäureeis, und ein gleiches war auch in v_3 der Fall. Trotzdem destillierten wir für die zwei letzten Versuchsreihen das Gas von v_3 noch durch 8, 4, und 3 über das Pentoxyd nach v_2 und von dort nach v_3 zurück, nachdem die Reste der vorhergegangenen Destillationen aus v_2 und v_3 entfernt worden waren.

Der zweite Teil des Apparates, der rechts von Hahn 11 beginnt, trägt 6 *T*-Stücke, an welche die Ballons mit nicht pulverndem Kautschukschlauch von 5 mm Wandstärke angehängt und mit Kupferdraht befestigt werden; ferner ein Vakuometer *L* nach Mc Leod[1]), dessen sich Baume[2]) und Ter Gazarian[3]) bedient hatten, und eine Quecksilberpumpe *H* mit dem Pentoxydrohr r_5 von 30 cm Länge und 2 cm Durchmesser; ausserdem das 150 cm lange Rohr *k* mit dem Hahn 14.

Zur Entfernung der Luft aus den Ballons öffnete man ihre Hähne, sowie 10 und 15 und unter mehrmaligem, wechselweisem Evakuieren und Wiederanfüllen der Ballons mit trockener Luft, die durch ein Pentoxydrohr bei 14 eintrat, trocknete man die Ballonwände aus. Nach diesem Austrocknen wurden die Ballons auf 0·2 mm evakuiert, welchen Druck man am Vakuometer ablas. Dann wurden sie mehrere Male mit Salzsäuregas aus v_3 gespült, immer wieder auf 0·2 mm entleert und nach neuer Füllung, wie in Punkt 6, S. 583 angegeben, behandelt.

Gang der Versuche.

Zur Ausführung der Messungen wurden die Ballons an ihren *T*-Stücken befestigt und die Kanalisation vom Hahn 11 angefangen unter Anwärmen mit der Flamme bis auf 0·1 mm an der Quecksilberpumpe evakuiert. Nachdem diese und das Vakuometer geschlossen worden waren, lies man aus einem der Ballons Chlorwasserstoff in die entleerte

---

[1]) Siehe Ramsay u. Baly, Phil. Mag. [5] **38,** 301 (1894) Travers, Experimentelle Unters. v. Gasen. F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig, S. 165 (1905).

[2]) Journ. Chim. Phys. **6,** 26 (1908).

[3]) Journ. Chim. Phys. **7,** 343 (1909).

Kanalisation, worauf man den Ballon schloss und unter neuerlichem Anwärmen der Röhren an der Quecksilberpumpe evakuierte. Nach viermaligem solchen Spülen schloss man die Quecksilberpumpe und das Vakuometer, öffnete die Hähne der Ballons, dann 9 und schliesslich 15 und evakuierte den grössten Teil des Gases in die Saugpumpe. Hierauf schloss man 9 und öffnete 10, wobei man auf ein Vakuum von etwa 3 mm gelangte. Von da an schloss man 15 und evakuierte an der Quecksilberpumpe bis zu einem Vakuum von 0·15 bis 0·3 mm Beim Evakuieren der Ballons mit *H* wurde Hahn 12 vor jedem Pumpenhub geschlossen, um etwa in der Pumpe entstandenen Wasserstoff an dem Zurücksteigen in die Ballons zu hindern. Aus dem gleichen Grunde wurde das Vakuometer nur geöffnet, wenn man bereits bei einem Druck von wenigen Zehntelmillimetern angekommen war, was sich an dem spärlichen Gasaustritt aus der Kapillare *o* der Pumpe *H* erkennen lässt. Die Ablesungen des Vakuometers sind bis auf 0·03 mm genau.

Wir haben beobachtet, dass bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren in den zu entleerenden Apparatteilen stets ein Kleben der Salzsäure an den feuchten Stellen eintritt, und die Druckablesungen am Vakuometer schwanken. Dagegen half nur sorgfältigstes Austrocknen unter Erwärmen mit der Flamme. Dieses Kleben der Salzsäure an den Rohrwänden liess sich besonders gut beachten, als wir für die drei letzten Versuchsreihen die Ballons in der Weise evakuierten, dass wir ihren Chlorwasserstoff in den Verflüssiger v_1 destillieren liessen, der in flüssige Luft getaucht war. Nach zweistündiger Destillation erreichte man nur ein Vakuum von 30 mm. Als man die gut ausgetrockneten Kanalisationen mit der Flamme leicht erwärmte, stieg das Vakuum auf 20 mm, und nachdem man die Ballons mit der Hand erwärmte, ging das Vakuum rasch auf 0·8 mm, worauf man an der Quecksilberpumpe weiter evakuierte.

Auch das Pentoxyd in r_5 verdichtet etwas Salzsäuregas, das sich durch Erwärmen entfernen lässt.

Die evakuierten Ballons werden nach sorgfältigem Abwischen mit einem leicht angefeuchteten Seidenbattist, der stets staubfrei in einem Pulverglas aufbewahrt wird, an die Wage gehängt. Das gleiche Abwischen geschieht mit den Gegengewichten, die während der ganzen Versuchszeit die Wagen nicht verlassen.

Zur Füllung der Ballons mit Chlorwasserstoff wird nach ihrer Befestigung am Apparat die Kanalisation an der Pumpe *H* ausgetrocknet und evakuiert, dann mit Salzsäuregas aus v_3 mehrere Male unter Er-

wärmen gespült wie beim Evakuieren und dann die Hähne der Ballons geöffnet.

Die in v_3 siedende Salzsäure füllt die Ballons an, die man eben mit feingepulvertem und mit etwas destilliertem Wasser angefeuchtetem Eis bis zu den Hähnen umgeben hat. Indem von Zeit zu Zeit der Hahn 6 des Manometers m_2 einen Augenblick geöffnet wird, verfolgt man die Füllung der Ballons, die beendet ist, sobald Gas durch das Quecksilber des Manometers m_2 austritt. Bei diesem zeitweiligen Öffnen des Manometerhahnes ist ein Eintritt von etwa im Manometer entstehendem Wasserstoff in das zur Füllung dienende Gas deshalb ausgeschlossen, weil der Druck des siedenden, in das Manometer strömenden Chlorwasserstoffes grösser ist, als der im Manometer.

Da das Manometer ca. 2 cm in das Quecksilber taucht, sind die Ballons unter einem Druck gefüllt, der um diesen Betrag grösser ist, als der äussere Luftdruck. Nach einer Stunde haben sie mit ihrem Inhalt die Temperatur des schmelzenden Eises angenommen, worauf man in Pausen von 3 zu 3 Minuten Hahn 14 ein wenig öffnet, um den innern Überdruck gegen die Atmosphäre auszugleichen. Wenn dieser ganz klein geworden ist, lässt man Hahn 14 mehrere Minuten zum völligen Druckausgleich ganz offen. Wie wir einige Male beobachten konnten, ist ein Eintreten der Luft durch 14 selbst bei 10 Minuten währender Öffnung nicht zu befürchten.

Jetzt schliesst man diesen Hahn und die der Ballons und liest den äussern Luftdruck ab. Diese Druckablesungen erfolgten an einem Fortinschen Barometer, das $^1/_{20}$ mm abzulesen gestattete, und an dem die Ablesungen für sämtliche in Genf ausgeführten Messungen vorgenommen wurden. Unter den ungünstigsten Umständen kann der Irrtum bei der Druckablesung 0·1 mm, daher bei dem mittlern Barometerstand von 730 mm in Genf $\pm ^1/_{7300}$ betragen. Die Druckmessungen sind überdies gleich jenen am Meeresniveau unter 45° Breite ausgeführten, da die Genfer Gravitationskonstante = 0·9999931 ist.

Nach geschehener Druckmessung im Augenblick des Schliessens der Ballons wird das sie umgebende Eis entfernt, die Kanalisation über ihnen evakuiert, mit trockener Luft gefüllt und die Ballons nach Erreichung der Zimmertemperatur abgenommen. Man reinigt sie mit einem weichen Leinen, wischt sie und die Gegengewichte wie früher ab und hängt sie an die Wagen.

Die Wägungen geschahen mit drei verschiedenen Gewichtssätzen, die untereinander und mit einem Normalgewichtssatz von Rueprecht, Wien, verglichen, keine bemerkbaren Unterschiede zeigten, in drei

Wagen von Satorius, deren grosse Wagschalen man durch kleine, an kurzen Drähten hängende Schälchen aus Aluminiumblech ersetzte. Die erreichte Empfindlichkeit, wie die Wägungen mit Nullpunktsschwingungen aus mehrern Gewichten bestimmt, betrug 0·00005 g für die kleinen und 0·00009 g für den grössten Ballon.

Nach fünfzehnstündigem Verweilen in der Wage war das Gewicht der kleinen Ballons in der Regel konstant, während die Ballons von 500 ccm etwa 2 Tage, der Ballon von 893 ccm etwa 6 Tage[1]) dazu brauchte. Um über die Änderung im Gewichte Aufschluss zu erhalten, liessen wir, wie Ter Gazarian[2]) die Ballons manchmal mehrere Tage an der Wage und bestimmten morgens und abends ihr Gewicht. Dadurch werden Irrtümer und Wägefehler vermieden, und das schliessliche Gewicht als Mittel aus mehrern konstanten Zahlen erhalten.

Da das Gegengewicht um ein weniges schwerer ist, als der evakuierte oder gefüllte Ballon, hat man auf der Seite des Ballons bis höchstens 2 g zuzulegen, um die Wage auf den Nullpunkt zu bringen. Bei gefülltem Ballon ist sein Gewicht dem des Gegengewichtes noch näher, und das Gewicht des Gases ergibt sich durch die auf der Ballonseite abzunehmenden Gewichte, wodurch die Korrektion für den Auftrieb der Gewichte sehr klein und für jede Wägung eigentlich die gleiche wird.

Wenn man keine Fehler begeht, muss das Gewicht des evakuierten Ballons für jede neue Füllung bis auf kleine, in den Grenzen der Wägefehler gelegene Abweichungen nahezu dasselbe sein, wie folgende Beispiele zeigen:

Ballon	1	1·01078 g	Ballon	5	1·29921 g	Ballon	6	1·76266 g
„	1	1·01078 „	„	5	1·29918 „	„	6	1·76244 „
„	1	1·01079 „	„	5	1·29959 „	„	6	1·76343 „

Man sieht, dass die Abweichungen bei den grossen Ballons grösser sind.

Die Resultate.

Für die Messungen, von denen wir sieben Versuchsreihen anführen, wurde für jede neue Versuchsreihe frischer Chlorwasserstoff hergestellt,

---

[1]) Dieser Ballon wog z. B. mit *HCl*-Gas bei 0° gefüllt, am:

5. Juli 1909		1·36584 g	9.	Juli 1909		1·36601 g
7. „ „	früh	1·36519 „	10.	„	„	1·36600 „
7. „ „	abends	1·36552 „	11.	„	„	1·36601 „
8. „ „	früh	1·36555 „	12.	„	„	1·36602 „
8. „ „	abends	1·36573 „	13.	„	„	1·36602 „

[2]) Journ. Chim. Phys. 7, 349 (1909).

nur für die beiden letzten Serien wurde die für beide Füllungen dienende Menge auf einmal erzeugt.

Aus den erhaltenen Messresultaten berechnet sich das Rohgewicht eines Liters des Gases nach dem Mariotteschen Gesetz wie folgt:

Ist das unkorrigierte Gewicht p für das Volumen v des Gases bei 0^0, bei dem im Augenblick des Schliessens der gefüllten Ballons abgelesenen und auf 0^0 reduzierten Barometerstand H beobachtet worden, und zieht man den im Ballon beim Evakuieren verbliebenen Druck h in Rechnung, so ist das unkorrigierte Gewicht des Liters:

$$L = \frac{p \,.\, 760}{v \,.\, (H - h)}.$$

Um das wahre Gewicht eines Liters zu erhalten, haben wir noch den Auftrieb der Gewichte, die Kontraktion des Ballons und die Kompressibilität des Gases zwischen 760 mm und dem beim Schliessen des Ballons beobachteten und korrigierten Druck H in Rechnung zu ziehen. Die Kompressibilität des Gases zwischen 0·0 mm und dem beim Entleeren in den Ballons verbliebenen Druck, der bei unsern Messungen höchstens 0·3 mm erreicht, übt auf das Resultat keinen Einfluss mehr aus.

Wenn d_1 die Dichte der Messing- und d_2 die der Platiniridiumgewichte ist, deren Summen p_1 und p_2 sind, so stellt die Summe der Quotienten $\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}$ ihr Volumen und $\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2} \cdot 0{\cdot}00117 = q$ das Gewicht der verdrängten Luft dar, wo 0·00117 das Gewicht eines Kubikzentimeters Luft ist. Dieser für das Volumen v gültige Auftrieb auf den Liter bezogen wird:

$$A = \frac{q}{p_1 + p_2} \cdot L = \frac{q}{p_1 + p_2} \cdot \frac{p \,.\, 760}{v \,.\, (H - h)}.$$

Ist die in Gramm ausgedrückte Kontraktion c des Ballons, d. h. das Luftgewicht, welches der Kontraktion des Ballons zwischen dem Evakuierungsdruck (0·1 bis 0·3 mm) und dem korrigierten Druck H beim Schliessen der gefüllten Ballons entspricht, so ist die auf den Liter des Gases berechnete Korrektur für die Kontraktion:

$$C = L \cdot \frac{c}{p}.$$

Der Wert der Korrektur für die Kompressibilität des Gases auf den Liter berechnet, wird, wenn A_0^1 den Kompressibilitätskoeffizienten des Gases zwischen Null und einer Atmosphäre bezeichnet:

$$K = L \cdot \frac{A_0^1}{750} \cdot (760 - H - h).$$

Da wir beim Wägen des Gases die Gewichte auf die Seite des Ballons legten, also ihre Menge um die Grösse ihres Auftriebes zuviel ist, so ist A vom Rohgewicht L des Liters abzuziehen, während C und K positiv sind, Das korrigierte Gewicht des Liters ist daher:

$$L_0 = L - A + C + K.$$

Ein Beispiel mag die Berechnung des normalen Litergewichtes für den Ballon Nr. 6 zeigen, dessen Volumen $v = 893{\cdot}16$ ccm ist. $p = 1{\cdot}40517$ g, also $p_1 = 1{\cdot}0$ g in Messing ($d = 8{\cdot}4$); $p_2 = 0{\cdot}405$ g in Platiniridium ($d = 21{\cdot}55$).

$$H = 729{\cdot}83 \text{ mm},$$

$$h = 0{\cdot}23 \text{ mm},$$

$$c = 0{\cdot}0001522 \text{ g},$$

$$A_0^1 = 0{\cdot}00790$$

$$L = \frac{1{\cdot}40517}{0{\cdot}89316} \cdot \frac{760}{729{\cdot}83 - 0{\cdot}23} = 1{\cdot}63881 \text{ g},$$

$$A = \frac{\frac{1}{8{\cdot}4} + \frac{0{\cdot}405}{21{\cdot}55}}{1{\cdot}405} \cdot 0{\cdot}00117 . 1{\cdot}63881 = 0{\cdot}000188,$$

$$C = \frac{0{\cdot}0001521}{1{\cdot}405} \cdot 1{\cdot}63881 = 0{\cdot}000181,$$

$$K = 1{\cdot}63881 \cdot \frac{0{\cdot}0079}{760} \cdot (760 - 729{\cdot}83 - 0{\cdot}23) = 0{\cdot}000517,$$

$$L_0 = 1{\cdot}63881 - 0{\cdot}00019 + 0{\cdot}00018 + 0{\cdot}00052 = 1{\cdot}63932 \text{ g}.$$

Das Gewicht des gewogenen Chlorwasserstoffes beträgt in unsern Versuchen für die fünf ersten Ballons 0·5 bis 0·9 g, für welche die Korrektur des Auftriebes 0·00009 g ausmacht, während die für den sechsten Ballon eben berechnete 0·00019 ist. Der Gewichtsverlust ist also für alle Wägungen desselben Ballons der gleiche, ebenso wie die Kontraktion, die für die einzelnen Ballons folgende Werte hat:

Ballon	1	2	3	4	5	6
	0·00013	0·00017	0·00013	0·00015	0·00015	0·00018

Es wechselt nur die Korrektur für die Kompressibilität von einer Versuchsreihe zur andern, entsprechend dem Druck, unter dem die Ballons gefüllt wurden, und ist infolgedessen für alle Ballons einer Versuchsreihe dieselbe, da auch das Rohgewicht des Liters für alle Ballons nahezu das gleiche ist.. Sie beträgt für die einzelnen Versuchsreihen:

Versuchsreihe	I	II	III	IV	V	VI	VII
	0·00062	0·00052	0·00060	0·00061	0·00049	0·00048	0·00046

Diese Korrekturen auf das Rohgewicht der in den nachstehenden Tabellen angegebenen Werte des Liters L vereinigt, ergeben die Werte unter L_0. Da die Rechnungen mit fünf Dezimalen ausgeführt sind, geben wir auch die Resultate in derselben Weise und erst den Schlusswert für den Liter mit vier Stellen an.

Versuchsreihe	H	h	p	L	L_0
			Ballon 1.		
II	729·83	0·17	0·49970	1·63884	1·63940
III	724·84	0·30	0·49601	1·63823	1·63887
V	731·45	0·21	0·50077	1·63880	1·63933
VI	732·06	0·21	0·50130	1·63916	1·63968
VII	733·03	0·10	0·50192	1·63878	1·63928
				Mittel =	1·63931
			Ballon 2.		
I	723·64	0·15	0·54535	1·63865	1·63935
II	729·83	0·15	0·55016	1·63908	1·63968
III	724·84	0·30	0·54629	1·63909	1·63977
V	731·45	0·21	0·55123	1·63876	1·63933
VI	732·06	0·21	0·55172	1·63885	1·63941
VII	733·03	0·21	0·55253	1·63908	1·63952
				Mittel =	1·63953
			Ballon 3.		
I	723·64	0·15	0·60069	1·63893	1·63959
II	729·83	0·23	0·60575	1·63889	1·63945
III	724·84	0·30	0·60154	1·63887	1·63951
IV	724·06	0·23	0·60092	1·63878	1·63943
V	731·45	0·21	0·60703	1·63878	1·63931
VI	732·06	0·21	0·60763	1·63892	1·63944
VII	733·03	0·10	0·60849	1·63882	1·63932
				Mittel =	1·63944
			Ballon 4.		
I	723·64	0·15	0·82314	1·63871	1·63939
II	729·83	0·23	0·83039	1·63929	1·63987
III	724·84	0·30	0·82411	1·63826	1·63892
V	731·45	0·21	0·83204	1·63887	1.63942
VI	732·06	0·21	0·83250	1·63841	1·63895
VII	733·03	0·10	0·83391	1·63876	1·63928
				Mittel =	1·63930
			Ballon 5.		
II	729·83	0·17	0·91084	1·63925	1·63983
III	724·84	0·30	0·90416	1·63872	1·63938
				Mittel =	1·63960

Versuchsreihe	H	h	p	L	L_0
			Ballon 6.		
II	729·83	0·23	1·40517	1·63881	1·63932
III	724·84	0·30	1·39545	1·63884	1·63943
					Mittel = 1·63938

Der Mittelwert aus den Mitteln aller Ballons ist:

1·63944 oder abgerundet 1·6394;

das arithmetische Mittel aller Bestimmungen ist:

1·63941, also 1·6394.

Diskussion der Resultate.

Bei der Dichtebestimmung der Salzsäure ist vor der Entscheidung für die definitive Zahl in erster Linie die Frage zu lösen, ob an den innern Glaswänden der Ballons eine in Rechnung zu ziehende Kondensation des Chlorwasserstoffes stattfindet, wenn die verschiedenen Ballons keine besondern Kalibrierungsfehler aufweisen, und man alle Vorsichtsmassregeln angewendet hat, um die Bildung fremder Gase auszuschliessen und alle Feuchtigkeit zu entfernen, die beim Arbeiten mit unserm höchst hygroskopischen Gas die Resultate notwendigerweise falsch werden lassen müssen.

Wir wollen deshalb die erhaltenen Resultate unter verschiedenen Gesichtspunkten betrachten, indem wir sie in eine Tabelle zusammenstellen, in der sie nach Versuchsreihen geordnet sind.

	Versuchsreihe							
Ballon	I	II	III	IV	V	VI	VII	Mittel
1	—	1·63940	1·63887	—	1·63933	1·63968	1·63928	1·63931
2	1·63935	1·63968	1·63977	—	1·63933	1·63941	1·63962	1·63953
3	1·63959	1·63945	1·63951	1·63943	1·63931	1·63944	1·63932	1·63944
4	1·63939	1·63987	1·63892	—	1·63942	1·63895	1·63928	1·63930
5	—	1·63983	1·63938	—	—	—	—	1·63960
6	—	1·63932	1·63943	—	—	—	—	1·63938
Mittel	1·63944	1·63959	1·63931	1·63943	1·63935	1·63937	1·63937	

Das Mittel aus den Mittelwerten aller sieben Versuchsreihen ist 1·63941.

Wie man sofort sieht, spielen die Kalibrierungsfehler des Ballons keine Rolle, denn die verschiedenen Ballons zeigen ganz ähnliche Werte, die sich in den Grenzen der Versuchsfehler bewegen.

Das Gas der einzelnen Versuchsreihen besass denselben Reinheitsgrad, wie die geringfügigen Differenzen der Mittelwerte derselben unter-

einander und vom Wert 1·63941 ersehen lassen. Der grösste Unterschied ist zwischen der II. und III. Versuchsreihe und beträgt da nur $\frac{28}{163931}$ oder $\frac{1}{5854}$. Die VI. und VII. Versuchsreihe, mit dem Gas derselben Präparation ausgeführt, geben als Mittel die gleiche Zahl 1·63937, doch ist dies rein zufällig, da sich die kleinern und grössern Zahlen dieser Reihen derart kompensieren. Das Kochsalz der letzten drei Versuchsreihen war, wie schon früher gesagt, zweimal umkristallisert worden, und man sieht, dass der Mittelwert der V. Reihe dem der VI. und VII. ganz nahe kommt, was jedoch auch nur zufällig ist, denn das Mittel der III. Reihe ist ein den genannten ähnliches. Keinesfalls haben das Umkristallisieren und die viermalige Destillation für die VI. und VII. Versuchsreihe Unreinlichkeiten bedeutenden Einflusses entfernt, zu denen hier nur Brom- und Jodwasserstoff gezählt werden können, denn ausser der III. Serie geben die andern, die direkt mit dem ursprünglichen Salz gemacht wurden, etwas höhere Durchschnittszahlen.

Ausserdem erkennt man ohne weiteres, dass das Gas aller Reihen gründlich trocken war, da sonst bedeutende Unterschiede in den Litergewichten sich zeigen müssten. Dass auch die Ballons gut ausgetrocknet waren, zeigt sich an den in den Versuchsgrenzen gelegenen Abweichungen der Werte für die einzelnen Ballons, deren grösste für den II., III. und VI. Versuch mit dem vierten Ballon $\frac{98}{163892}$ oder $\frac{1}{1672}$ beträgt. Dieser Unterschied würde bei feuchtem Gas auch bei den andern Ballons der gleichen Versuchsreihe und bei feuchtem Ballon auch im nächsten Versuch mit dem gleichen Ballon auftreten. Da dem nicht so ist, liegt der Unterschied an andern bei derartigen Messungen leicht vorkommenden Ursachen.

Die geringste Differenz voneinander zeigen die Werte 3 I mit 3 V und 6 II mit 6 III mit $\frac{1}{5854}$ und $\frac{1}{14903}$, während die Resultate 2 VI, 1 II, 4 V, 3 IV, 4 I und 5 III mit dem Mittelwert aller Bestimmungen ganz gleich sind oder davon um $\pm \frac{1}{55000}$ abweichen.

Die Werte von L_0 lassen, so verglichen, keine Kondensation des Chlorwasserstoffes in den Ballons erkennen, ebenso wenig wie der Vergleich der Mittelwerte der nach ihrer Grösse angeordneten Ballons (letzte Kolumne). Wäre die Kondensation in einem die Versuchsfehler übersteigendem Masse vorhanden, so müssten die Mittel von L_0 mit kleinerm Ballon wachsen, was jedoch nicht der Fall ist.

Wir wollen nun die Resultate nach der Grösse des in den Ballons beim Evakuieren belassenen Druckes anordnen, indem wir überlegen, dass, je mehr wir einen Ballon entleeren, um so grösser die beim darauffolgenden Füllen an die Ballonwand zu erstattende, also kondensierte Gasmenge und folglich auch der erhaltene Wert für L_0 sein muss.

h_0	Anzahl der Resultate	Nr. der Resultate	Mittel der L_0
0·10	3	1, 3, 4, VII	1·63929
0·15	4	2, I, II, 3, 4, I	1·63950
0·17	2	1, 5, II	1·63961
0·21	9	1, 4, V, VI, 2, VII	1·63939
0·23	4	3, II, IV, 4, 6, II	1·63952
0·30	6	1 bis 6, III	1·63931

Die Tabelle zeigt, dass der Gang der Abweichungen unregelmässig ist, sogar soweit, dass der kleinste und grösste Ballon für die grösste Druckdifferenz als Mittel fast genau dieselbe Zahl geben.

Auf diese Art ist es uns also auch nicht möglich, eine Kondensation nachzuweisen, die in regelmässiger Weise auf die Resultate einwirkt. Vielleicht liesse sie sich erkennen, wenn die Ballons nur auf einige Zentimeter Druck entleert worden wären, welche Versuche wir uns noch vorbehalten möchten.

Trotzdem findet eine Kondensation des Chlorwasserstoffes durch das Glas der Ballons und das Hahnfett statt. Davon haben wir uns auf folgende Weise überzeugt:

Am Schlusse der 7. Versuchsreihe wurde in die auf 0·1 mm evakuierten Ballons von uns sorgsam destilliertes Wasser eingezogen, von dem $^1/_2$ Liter mit etwas Salpetersäure und Silbernitrat versetzt nach mehrstündigem Erhitzen und 48 Stunden Stehen keine Spur einer Trübung zeigte. Unter den nötigen Vorsichtsmassregeln wurde die Flüssigkeit dann aus den Ballons entfernt, und gewogene Anteile davon mit $^1/_{100}$-norm. Silbernitrat- oder $^1/_{100}$-norm. kohlensäurefreier Natronlauge parallel titriert.

Ballon	g H_2O titriert mit $AgNO_3$ $^1/_{100}$-norm.	ccm $AgNO_3$ $^1/_{100}$-norm.	g H_2O titriert mit $NaOH$ $^1/_{100}$-norm.	ccm $NaOH$ $^1/_{100}$-norm.	g H_2O in den Ballon eingeführt	Gesamt-$HCl = a$ im eingeführten H_2O	0·1 mm Druck entsprechen g $HCl = b$	Kondensation $k = a - b$
1	15·28	2·8	14·48	2·7	31·11	0·00208	0·000069	0·00201
2	55·42	3·8	41·60	3·0	100·82	0·00268	0·000075	0·00261
3	66·25	2·4	98·87	3·6	215·60	0·00286	0·000083	0·00277
4	89·18	3·2	187·00	6·9	310·60	0·00450	0·000114	0·00439

Nach den Ballongrössen angeordnet, ersieht man folgende Verhältnisse aus dieser Tabelle:

	Ball. 1,	Ball. 2,	Ball. 3,	Ball. 4.
Die eingeführten Wassermengen verhalten sich wie:	1 :	3·37 :	6·93 :	9·99
und zu den Kondensationen K wie:	1 :	2·60 :	5·01 :	4·57.

Die Werte für k wachsen also mit der eingeführten Wassermenge, da diese längere Zeit mit dem Hahnfett in Berührung bleibt und daher mehr Chlorwasserstoff aus dem Fett herauslöst. Doch ist dieses Wachsen kein regelmässiges und erlaubt, keine Schlüsse auf die Menge des im Hahnfett vorhandenen Salzsäuregases zu ziehen. Diese Frage liesse sich lösen, hätte man einen hahnlosen Ballon gehabt, mit dem genau dieselben Arbeiten hätten vorgenommen werden müssen wie mit den Ballons.

Die Menge des an den Ballonwänden wohl in durch Wasser zerlegbarer, fester Lösung vorhandenen Gases ist für die einzelnen Ballons 29·4, 34·6, 33·4 und 38·6 mal grösser, als die einem Druck von 0·1 mm entsprechende.

Wenn die an den Ballonwänden fixierte Menge des Gases konstant bleibt, so kann man sie als zum Ballon gehörig betrachten, und das Mittel unserer Beobachtungen ergibt eine richtige Zahl für die Dichte des Chlorwasserstoffes; wenn sie sich jedoch je nach dem Grade des Vakuums ändert, um bei der nächsten Füllung ihren gehabten Wert wieder anzunehmen, so wird wohl das Litergewicht sich etwas erhöhen, jedenfalls aber um einen in den Fehlergrenzen der Versuche gelegenen Wert, der unserer Bestimmung entgehen muss. Definitiv kann die Frage nach der Grösse dieser Kondensation und ihren Einfluss auf das Resultat der Dichte nur durch spezielle in diesem Sinn angestellte Versuche gelöst werden.

Aus den vorstehenden Bemerkungen und der guten Übereinstimmung der Resultate geht hervor, dass die von uns mit k bezeichnete Salzsäuremenge als ein integrierender Bestandteil der Ballons aufzufassen ist, der das Ballonvolumen nicht ändert und auf das von uns gefundene Resultat für die Dichte des Chlorwasserstoffes keinen Einfluss ausübt, der sich an einer an diesem Resultat anzubringenden Korrektur äussern könnte.

Was nun die Genauigkeit unserer Messungen betrifft, so ist die Grössenordnung der bei den einzelnen Messungen zu begehenden möglichen Fehler folgende:

Für die Kalibrierung der Ballons im Mittel $^1/_{35000}$	oder	0·29/10000
„ „ Wägungen[1]) $^1/_{8000}$		1·25/10000
„ „ Temperaturen $^1/_{27300}$		0·37/10000
„ „ Druckablesungen $^1/_{7300}$		1·35/10000.

Der wahrscheinliche Fehler für unser Resultat der Dichte wäre dann in Zehntausendsteln:

$$\pm\sqrt{(0{\cdot}29)^2+(1{\cdot}25)^2+(0{\cdot}37)^2+(1{\cdot}35)^2}=\pm 1{\cdot}9.$$

Wenn man also keine systematischen Fehler begeht, kann man auf eine Genauigkeit, die sich auf $^1/_{10000}$ erstreckt, für die Dichtezahl rechnen.

Die früher gefundenen Mittelwerte waren:

Mittel aus den Mitteln aller Ballons	1·63944
„ „ „ „ „ Versuchsreihen	1·63941
Das arithmetische Mittel aller Werte	1·63941

Der definitive Wert ist also 1·6394.

Diese Zahl auf Sauerstoff = 1·4290 bezogen, gibt:

$$\frac{1{\cdot}6394}{1{\cdot}4290}=1{\cdot}1472.$$

Auf Luft berechnet, erhält man zwei wenig voneinander abweichende Zahlen, je nach dem hierfür verwendeten Wert.

1 Liter Luft	Dichte des *HCl* bezogen auf Luft
1·29284 g Rayleigh	1·26806
1·29273 g Leduc	1·26817

Wir nehmen als Mittel 1·2681.

Berechnung des Atomgewichtes des Chlors aus der Dichte des Chlorwasserstoffes.

Die Berechnung des Mol-, bzw. Atomgewichtes eines Gases geschieht, wie bekannt, nach mehrern Methoden, deren Ableitungen aus der van der Waalsschen Gleichung zu wiederholten Malen in der Literatur gegeben wurde. Wir wollen die nachbenannten drei Methoden für unsere Rechnung benutzen.

a. Die Methode der Molekularvolumina von A. Leduc[2]).

b. „ „ „ Grenzdichten von D. Berthelot[3]).

c. „ „ „ Reduktion der kritischen Daten auf 0° und

[1]) Die gewogenen Chlorwasserstoffmengen bewegen sich zwischen 0·5000 und 1·4000 g; das Mittel aus diesen Gewichten ist 0·8000 g.

[2]) Ann. Chim. Phys. **15**, 1, 74 (1898) und Conférence du Labor. Friedel Paris (1893); Compt. rend. **125**, 297, 397, 648 (1897); **148**, 407, 549 (1909).

[3]) Compt. rend. **126**, 954, 1030, 1501 (1898); **144**, 76, 194, 269 (1907); **145**, 180 317 (1908).

eine normale Atmosphäre (d. h. am Meeresniveau unter 45° Breite) von Ph. A. Guye[1]).

Wie Guye[2]) gezeigt hat, lassen sich diese Methoden auf die prinzipielle Beziehung

$$M = \frac{RL}{1+\lambda}$$

zurückführen, in welcher M das Mol-, L das Litergewicht und λ den Koeffizienten der Abweichung vom Avogadroschen Gesetz des betreffenden Gases sind, und und R die Konstante $= 22{\cdot}412$ Liter bedeutet.

a. Methode der Molekularvolumina[3]).

Sie beruht auf dem von Leduc modifizierten Avogadroschen Gesetz, in das er an Stelle der absoluten Skala für Temperatur und Druck die reduzierte einführt, wie sie sich aus dem Gesetz der korrespondierenden Zustände ergibt, und welches dann sagt: Bei korrespondierenden Temperaturen und Drucken haben alle Gase dasselbe Molekularvolumen.

Sind M und M_0 die Molgewichte und D und D_0 die Dichten zweier unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen stehender Gase, so bezeichnen $\frac{M}{M_0} = m$ und $\frac{D}{D_0} = d$, das relative Molgewicht, bzw. die relative Dichte des ersten in bezug auf das zweite Gas und $\frac{m}{d} = \varphi$ das relative oder kurzweg Molvolumen.

Wenn wir die Dichte des Chlorwasserstoffes auf die des Sauerstoffes $= 1{\cdot}4290$ beziehen, dessen Molvolumen φ_0 sei, so ergibt sich das Molgewicht des Chlorwasserstoffes nach

$$M_{HCl} = 32\,.\,D_{HCl}\,\frac{\varphi_{HCl}}{\varphi_0} \text{ oder: } M_{HCl} = 32{\cdot}0256\,.\,D_{HCl}\,.\,\varphi_{HCl}$$

wenn 32 durch φ_0 dividiert wird.

Die Werte von φ_0 und φ_{HCl} werden aus der Gleichung:

$$\varphi = 1 - \frac{ez + e^2u}{104}$$

berechnet, deren einzelne Glieder aus folgenden Relationen zu bestimmen sind:

---

[1]) Journ. Chim. Phys. **3**, 321—354 (1905); Arch. Scienc. phys. et nat. Genève **20**, 243—251 (1905).

[2]) Journ. Chim. Phys. **6**, 769 (1908).

[3]) Loc. cit. und Compt. rend. **148**, 407, 548 (1909).

$$\chi = \frac{T_c}{T}; \quad e = \frac{76}{p_c} = \frac{1}{\pi}; \quad u = 5\chi^2 [\chi - 0.95] = n\pi^2 10^4;$$

$$Z = 18.85\chi [2\chi^3 - \sqrt{2\chi^2} + 2\sqrt{2\chi} - 1] = m\pi 10^4.$$

Wir fanden bei der Berechnung dieser Werte mit den von Leduc[1]) und von Briner[2]) bestimmten kritischen Daten[3]) des Chlorwasserstoffes folgende Werte:

	T_c	p_c	χ	Z[4])	u	π	e	m[4])
Leduc	325·2	83·0	1·191	84·9	1·71	1·09	0·916	0·0078
Briner	324·8	83·6	1·190	84·6	1·70	1·10	0·909	0·0077

	n[4])	φ	M_{HCl}	Chlor
Leduc	0·00014	0·99208	36·450	35·442
Briner	0·00014	0·99217	36·453	35·445

Das in der letzten Kolumne stehende Atomgewicht des Chlors 35·442 (Leduc) und 35·445 (Briner) ist durch Subtraktion des Atomgewichtes 1·008 des Wasserstoffes vom zugehörigen Molgewicht des Chlorwasserstoffes erhalten.

b. Die Methode der Grenzdichten[5]).

Sie gestattet die Berechnung der Molgewichte der Gase mit Hilfe der zwischen niedrigen Drucken beobachteten Kompressibilitätskoeffizienten, die entweder experimentell oder rechnerisch zwischen Null und einer Atmosphäre ermittelt werden, so dass sich eine direkte und eine indirekte Methode für die Bestimmung dieser Koeffizienten ergibt.

Die Kompressibilität des Chlorwasserstoffes von Leduc und Sacerdote[6]) bei 16°) zwischen Null und 1, sowie 1 und 2 Atmosphären bestimmt und auf 0° von Berthelot[7]) ungerechnet ist: 0·00790; die

[1]) Compt. rend. **125**, 648 (1897).

[2]) Journ. Chim. Phys. **4**, 479 (1906).

[3]) Wir sehen ab von dem Gebrauch der von Dewar ($T_c = 325·3$, $p_c = 86·0$) und von Chappuis ($T_c = 324·5$, $p_c = 96$) gefundenen kritischen Konstanten für HCl, infolge ihrer geringen Übereinstimmung mit den Werten von Leduc und von Briner.

[4]) Leduc, Compt. rend., loc. cit. gibt für $Z = 84$, $m = 0·0097$ und $n = 0·00025$, bei welchen Werten ihm ein Fehler unterlaufen sein dürfte.

[5]) Compt. rend. **126**, 1415, 1501 (1898); **144**, 194, 269, 352, (1907); **145**, 317, 1164 (1907); Journ. Phys. **8**, 263 (1899).

[6]) Compt. rend. **125**, 297 (1897).

[7]) Z. f. Elektroch. **10**, 624 (1904).

des Sauerstoffes von Jacquerod und Scheuer[1]) bei 0° und zwischen 0 und 1 Atmosphäre experimentell erhaltene 0·00097.

Die indirekten aus der Berthelotschen Gleichung:

$$A_0^1 = 0{\cdot}0002575\,\frac{T_c}{T}\left[6\left(\frac{T_c}{T}\right)^2 - 1\right]$$

berechneten Kompressibilitätskoeffizienten sind für:

Sauerstoff [Olzewski[2])]	$T_c = 154{\cdot}2$,	$p_c = 50{\cdot}8$;	$A_0^1 = 0{\cdot}000715$
Chlorwasserstoff [Leduc[3])]	$T_c = 325{\cdot}2$,	$p_c = 83{\cdot}0$;	$A_0^1 = 0{\cdot}00758$
„ [Briner[4])]	$T_c = 324{\cdot}8$,	$p_c = 83{\cdot}6$;	$A_0^1 = 0{\cdot}00750$

Die direkt auf experimentellem Weg erhaltenen Werte ergeben, in die Gleichung:

$$M_{HCl} = \frac{1 - A^1_{0HCl}}{1 - A^1_{0O}} \cdot \frac{D_{HCl}}{D_O} \cdot 32$$

eingeführt, als Molgewicht des Chlorwasserstoffes die Zahl 36·457. Diese um das Atomgewicht des Wasserstoffes = 1·008 vermindert, liefert für

$$Cl = 35{\cdot}449.$$

Die indirekten Werte der Kompressibilitäten geben für:

A_0^1 (Leduc)	$HCl = 36{\cdot}460$	$Cl = 35{\cdot}452$
A_0^1 (Briner)	$HCl = 36{\cdot}462$	$Cl = 35{\cdot}454$

c. Reduktion der kritischen Daten.

Van der Waals[5]) und Guye und Friderich[6]) haben fast zur selben Zeit gezeigt, dass die Konstanten a und b der auf die Volumeneinheit bezogenen Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v_2}\right)(v - b) = (1 + a)\,(1 - b)\,(1 + \alpha t),$$

der Gleichung:

$$M = \frac{22{\cdot}412\,.\,L_0}{(1 + a)\,(1 - b)},$$

genügen müssen. Da diese Konstanten aber mit Temperatur und Druck sich ändern, schlug Guye[7]) auf Grund experimenteller Erfahrungen

[1]) Compt. rend. **140,** 1384 (1905) und Mém. Soc. phys. et hist. nat. de Genève **35,** 675 (1908).
[2]) Wied. Ann. **59,** 186 (1896); Bull. Intern. Cracovie 1896, 297.
[3]) Compt. rend. **125,** 648 (1897).
[4]) Journ. Chim. Phys. **4,** 479 (1906).
[5]) Die Continuität ....., 2. Aufl., Bd. 1, S. 85.
[6]) Arch. scienc. phys. et nat. Genève **9,** 505 (1900); **13,** 559 (1902).
[7]) Journ. Chim. Phys. **3,** 321 (1905); Compt. rend. **138,** 1213 (1904).

vor, den Koeffizienten a und b für die leicht zu verflüssigenden Gase bei 0° und 760 mm die Werte:

$$a_0 = a\left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}; \quad b_0 = b\left(1 + \frac{T_c - T}{T_c}\right)(1 - 0.0032229\,p_c),$$

zu geben; a und b können mit Hilfe der experimentell bestimmten Grössen von T_c und p_c nach mehrern Methoden[1]) berechnet werden, die alle das gleiche Resultat liefern. Mit dem erhaltenen a und b werden a_0 und b_0 berechnet, und die frühere Gleichung wird zu:

$$M = \frac{22.412 \, . \, L_0}{(1 + a_0)(1 - b_0)},$$

wo der Nenner die Anzahl der in 22·412 Litern bei 0° und 760 mm enthaltenen g-Moleküle bezeichnet.

Wir haben diese Rechnung wieder mit den von Leduc und von Briner bestimmten kritischen Konstanten ausgeführt.

	T_c	p_c	a	b	a_0	b_0
Leduc	325·2	83·0	0·00729	0·00180	0·00948	0·00153
Briner	324·8	83·6	0·00722	0·00179	0·00937	0·00152

	$(1 + a_0)(1 - b_0)$	M_{HCl}	Chlor
Leduc	1·00794	36·451	35·443
Briner	1·00784	36·454	35·446

Da Gray und Burt[2]) das Volumenverhältnis von $2H$ zu HCl bestimmt haben, und wir die Dichte des Chlorwasserstoffes kennen, wollen wir auch unter Benutzung der von den Genannten für $2H : HCl = 1.00790$ erhaltenen Zahl das Molgewicht des Chlorwasserstoffes und das Atomgewicht des Chlors zum Vergleich mit den von Gray und Burt gefundenen Werten berechnen.

Wenn D_{H_2} das Litergewicht des Wasserstoffes bei 0° und 760 mm unter 45° Breite und $V_{H_2} : V_{HCl}$ das Volumenverhältnis zwischen Wasserstoff und Chlorwasserstoff ausdrückt, die bei denselben Umständen die gleiche Zahl von Molen enthalten, so ist das Molgewicht des Chlorwasserstoffes gegeben durch:

$$M_{HCl} = \frac{D_{HCl}}{D_{H_2}} \cdot \frac{V_{HCl}}{V_{H_2}} \cdot 2.$$

Legen wir unserer Rechnung den Wert Morleys für $H_d = 0.089873$ und $H = 1.00762$ zugrunde, so ist:

---

[1]) Siehe [8]) S. 605 und Haentzschel, Ann. d. Physik 4, 16, 565 (1905); Kuenen, Ann. d. Phys. 4, 17, 189 (1905).

[2]) Siehe Nachwort zu dieser Arbeit.

$$M_{HCl} = \frac{1{\cdot}6394}{0{\cdot}089873} \cdot \frac{2}{1{\cdot}00790} \cdot 1{\cdot}00762 = 36{\cdot}473 \text{ und } Cl = 35{\cdot}466.$$

Bei Anwendung des Wertes von Noyes für

$$H = 1{\cdot}00787 \text{ wird } HCl = 36{\cdot}479, \ Cl = 35{\cdot}471.$$

Wenn wir anderseits die Berechnung des Molgewichtes von HCl und die des Atomgewichtes von Cl unter Anwendung der von Gray und Burt für HCl gefundenen Dichte 1·63885 nach den eben gegebenen Methoden durchführen, so haben wir nach der Methode:

		krit. Konst. Leduc		krit. Konst. Briner
a. der Molekularvolumina	HCl =	36·438		36·441
	Cl =	35·430		35·433
b. der Reduktion der kritischen Daten	HCl =	36·441		36·444
	Cl =	35·433		35·436
		direkt		indirekt
c. der Grenzdichten	HCl =	36·445	36·447	36·450
	Cl =	35·437	35·439	35·442

Wie man findet, ist der Mittelwert für das Atomgewicht des Chlors nach diesen Berechnungsweisen unter Zugrundelegung der Dichtezahl von Gray und Burt[1]) für Chlorwasserstoff = 1·63885:

$$Cl = 35{\cdot}436 \text{ oder abgerundet } 35{\cdot}44,$$

eine Zahl, die sehr mit dem Wert:

$$Cl = 35{\cdot}453,$$

kontrastiert, wie ihn die beiden Forscher aus dem Volumenverhältnis $2H:HCl$ berechnet haben.

Diskussion der berechneten Atomgewichtswerte des Chlors.

Die früher erhaltenen Zahlen für das Atomgewicht des Chlors lassen sich in einfacher Weise übersehen, wenn man sie nach den für die Korrektion für die Abweichung vom Avogadroschen Gesetz angewendeten Methoden betrachtet. Diese Werte ergeben sich:

1. aus den kritischen Konstanten,
2. aus den experimentell bestimmten Kompressibilitäten,
3. aus dem von Gray und Burt ermittelten Volumenverhältnis zwischen $2H$ und HCl.

1. Von den kritischen Konstanten ausgehend, erhält man, je nach Anwendung der von Leduc oder von Briner gefundenen Werte:

[1]) Siehe Nachwort zu dieser Arbeit.

Berechnungsmethode	Leduc	Briner
a. Methode der Molekularvolumina	35·442	35·445
b. „ „ Grenzdichten, indirekte Werte	35·452	35·454
c. „ „ Reduktion der kritischen Daten	35·443	35·446
Mittel:	35·446	35·448

Auf Grund der Übereinstimmung der nach a und c erhaltenen Resultate wäre man versucht, die Zahlen unter b zu eliminieren, die im Falle des Chlorwasserstoffes grössere Werte für das Atomgewicht des Chlors geben, während bei andern Gasen im allgemeinen das Entgegengesetzte eintritt. Aus diesem Grunde lassen wir diese Werte nicht bei Seite und nehmen das Mittel der nach den drei Methoden errechneten Resultate, wonach das Atomgewicht des Chlors = 35·447 wird.

2. Die nach der direkten Methode der Grenzdichten erhaltene Atomgewichtszahl für $Cl = 35{\cdot}449$ stimmt sehr gut mit dem Mittel 35·447 der eben besprochenen zwei Serien überein. Doch bleibt hier ein leichter Zweifel an seiner Exaktheit, da die Kompressibilität des Chlorwasserstoffes bei 16^0 und nicht bei 0^0 gemessen und auf diese Temperatur umzurechnen war.

3. Aus dem Volumenverhältnis von $2H:HCl$ mit der von uns gefundenen Dichtezahl für Chlorwasserstoff erhielten wir:

für $H =$	1·00762 (Morley)	1·00787 (Noyes)
$Cl =$	35·462	35·471

Diese Zahlen weichen von den frühern vollständig ab. Da sie von einer Reihe von Werten abhängig sind, die unserer Arbeit ferner stehen, halten wir es für richtiger, von ihnen keinen Gebrauch zu machen, weil überdies, wie wir gesehen haben, die Berechnung des Atomgewichtes des Chlors aus der von Gray und Burt angegebenen Dichte des Chlorwasserstoffes ebenfalls niedrigere Werte als diese beiden ergibt.

Aus dem Vorstehenden ersehen wir, dass wir vorläufig nur einen provisorischen Wert für das Atomgewicht des Chlors — aus unsern Dichtebestimmungen berechnet — angeben dürfen. Denn es ist tatsächlich unerlässlich, die physikalischen Elemente des Chlorwasserstoffes neuerdings zu bestimmen, von denen die Korrektur für die Abweichungen vom Avogadroschen Gesetz abhängt. Diese Messungen sind an sorgfältigst gereinigtem Gas verschiedener Herstellungsart vorzunehmen.

Unser vorläufiger Wert für das Atomgewicht des Chlors ist mit dem Vorbehalt der Exaktheit der für die Berechnung der Abweichung vom Avogadroschen Gesetz verwendeten Konstanten:

$$Cl = 35{\cdot}45.$$

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Bestimmung der Dichte des Chlorwasserstoffgases wurde nach der Ballonmethode mit einer grössern Anzahl von Ballons an sorgfältig gereinigtem und trockenem Gas durchgeführt, das aus Kochsalz und Schwefelsäure dargestellt war.

2. In sieben Versuchsreihen mit 28 Resultaten ergab sich als Gewicht des Liters Chlorwasserstoff bei $t = 0^{\circ}$, $H = 760$ mm $h = 0$, $\lambda = 45^{\circ}$.

$$L_{HCl} = 1{\cdot}6394,$$

oder auf Luft (1·29278) bezogen 1·2681,
„ „ Sauerstoff (1·4290) „ 1·1472.

3. Aus der gefundenen Dichtezahl des Chlorwasserstoffgases wurde als Atomgewicht des Chlors der vorläufige Wert berechnet:

$$Cl = 35{\cdot}45.$$

4. Die Versuche liessen nicht erkennen, dass eine Kondensation des Chlorwasserstoffgases an den Glaswänden und im Hahnfett der Ballons auftritt, die eine Korrektur der Dichtezahl involvieren würde.

5. Es sind neue Dichtemessungen an Chlorwasserstoffgas vorzunehmen, das durch andere chemische Reaktionen erhalten wurde, als das für die vorliegende Arbeit verwendete. Die Versuche sollen dabei so variiert werden, dass man mit Ballons verschiedener Grösse arbeitet, deren Evakuierungsgrad von 0 bis zu mehrern Zentimetern geht, wobei man Aufschluss über die Kondensation an den Ballonwänden erhalten wird.

6. Da die Kompressibilität des Chlorwasserstoffes bisher nur bei 16° bestimmt wurde, und wie wahrscheinlich nicht an einem absolut reinen Gase, ist es unerlässlich, sie an reinstem Gas verschiedener chemischer Provenienz bei 0° neuerdings zu bestimmen.

7. Eine neue Bestimmung der kritischen Konstanten des Chlorwasserstoffgases wird trotz der nahen Übereinstimmung der von Leduc und von Briner hierfür aufgestellten Zahlen nur von Vorteil sein.

Genf, Universität, Labor. f. techn. u. physik. Chemie,
September 1909.

Nachwort.

Während sich die vorliegende Arbeit im Druck befand, erschien die vollständige Veröffentlichung der Messungen von Gray und Burt[1]) über das Atomgewicht des Chlors, über welche die Autoren in einer kurzen Mitteilung[2]) früher berichtet hatten.

Aus dieser neuen Publikation der beiden Herren ist zu entnehmen, dass sie infolge eines Versehens bei der Berechnung des Auftriebes der Platin- und Messinggewichte ihre in der ersten Mitteilung gegebene Dichtezahl des Chlorwasserstoffes 1·63885 in 1·63915 korrigiert haben.

Diese Zahl wurde als Mittel dreier nach der Volumetermethode ausgeführter Versuchsreihen erhalten, von denen zwei in einem Glasballon von 465·856 ccm, die dritte in einem Quarzballon von 457·420 ccm Inhalt geschahen. Sie bestimmten ferner das Volumenverhältnis von $2H:HCl$, sowie den Kompressibilitätskoeffizienten von Sauerstoff und Chlorwasserstoff bei 0° zwischen Null und einer Atmosphäre. Aus ihren an Gas verschiedener Provenienz gemachten Beobachtungen ergaben sich zwei fast identische Werte für das Atomgewicht des Chlors, und zwar:

1. durch das Volumenverhältnis von $2H:HCl$ und der Dichte 1·63915 $Cl = 35{\cdot}459$
2. durch Vergleich der Grenzdichten von HCl und O $Cl = 35{\cdot}461$

deren Mittel $Cl = 35{\cdot}460$ mit dem Mittel der neuesten Atomgewichtsbestimmungen des Chlors übereinstimmt.

Die korrigierte Dichtezahl 1·63915 und die bestimmten physikalischen Konstanten der englischen Forscher rektifizieren also die von uns in der vorliegenden Abhandlung zitierten Zahlen, und die bei der Diskussion des Atomgewichtes des Chlors gezogenen Folgerungen[3]), zeigen jedoch einen prinzipiellen Unterschied in der Art der Bestimmung und Anwendung der von den Herren Gray und Burt bestimmten Korrektur für die Kondensation des Chlorwasserstoffes an den Ballonwänden, auf den wir in den folgenden Ausführungen zurückkommen.

I. Da die englischen Autoren die wahrscheinlichen Fehler ihrer Dichtebestimmungen angaben, halten wir es für richtig, das Gleiche für unsere Messungen zu tun, nur zu dem Zwecke, um ein weiteres Bild für ihre Übereinstimmung zu geben. Wir haben so als wahrscheinliche Fehler:

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **96**, 1633 (1909).

[2]) Proc. Royal. Soc. **24**, 215 (1908].

[3]) Siehe S. 580, 581, 606 und 607 dieser Abhandlung.

für die Versuchsreihen:			für die Ballons:		
I.	3 Werte	± 0·00005	1.	5 Werte	± 0·00009
II.	6 „	± 0·00010	2.	6 „	± 0·00005
III.	6 „	± 0·00010	3.	7 „	± 0·00002
IV.	1 „	—	4.	6 „	± 0·00010
V.	4 „	± 0·00002	5.	2 „	± 0·00015
VI.	4 „	± 0·00010	6.	2 „	± 0·00004
VII.	4 „	± 0·00006			

für das Mittel	1·63941	aller Versuchsreihen	± 0·00002
„ „ „	1·63944	„ Ballons	± 0·00003
„ „ arith. Mittel	1·63941	„ 28 Resultate	± 0·00004

Gray und Burt geben für ihre Messungen:

I. Versuchsreihe	4 Werte	HCl aus	$NaCl$	und	H_2SO_4	± 0·00010
II. „	7 „	„ „	$SiCl_4$	„	H_2O	± 0·00008
III. „	10 „	„ „	NH_4Cl	„	H_2SO_4	± 0·00008

Wir berechneten für das arithmetische Mittel 1·64018 aller ihrer 21 Werte als wahrscheinlichen Fehler ± 0·0005.

Aus diesen Fehlerrechnungen geht hervor, dass die Genauigkeit und Übereinstimmung der Londoner Messungen den unserigen nicht überlegen ist. Anderseits können wir daraus neuerdings sehen, dass das Litergewicht des Chlorwasserstoffes, wie es sich aus den beiderseitigen Messungen ergibt, nur mit vier Dezimalen angegeben werden kann, was für den Londoner Wert zu ${}_{HCl}L_{\text{normal}} = 1{\cdot}6392$ führt.

Wenn diese Behauptung noch einer Bestätigung bedürfte, so sei gesagt, dass die grössten Unterschiede für das Litergewicht des Chlorwasserstoffes in London und Genf ähnlich sind.

London: $$\frac{1{\cdot}63976}{1{\cdot}64083} = \frac{1}{1532},$$ Genf: $$\frac{1{\cdot}63887}{1{\cdot}63987} = \frac{1}{1640}.$$

Ein weiterer Grund ist auch der geringe Einfluss, den die Korrektur K für die Kompressibilität auf das Resultat des Liters HCl ausübt, wenn wir den von Gray und Burt bei 0° bestimmten Kompressibilitätskoeffizienten 0·00748, dem wir ohne weiteres den Vorzug vor der Leducschen Zahl ${}_{HCl}A_0^1 = 0{\cdot}0070$ geben, mit welcher wir früher diese Korrektur berechneten, auf unsere Resultate anwenden.

II. Gray und Burt berechnen den Kompressibilitätskoeffizienten indem sie sich der Auffassung Rayleighs bedienen, während wir in unserer Arbeit von der D. Berthelots Gebrauch machen. Man erhält diesen Koeffizienten aus den Werten von Gray und Burt aus folgenden Gleichungen:

$$_{HCl}A_0^1 = 1 - \frac{1}{1{\cdot}00748} = 0{\cdot}007425,$$

$$_{O}A_0^1 = 1 - \frac{1}{1{\cdot}000964} = 0{\cdot}000963.$$

Es ist tatsächlich leicht zu zeigen, dass die Grössen $p_1 v_1$ und $p_0 v_0$, die von Gray und Burt bestimmt wurden, die eben berechneten Werte von A_0^1 in der D. Berthelotschen Auffassung durch die Relation:

$$A_0^1 = 1 - \frac{p_1 v_1}{p_0 v_0}$$ [1]

geben. Man sieht auch, dass der Koeffizient $_{O}A_0^1 = 0{\cdot}000963$, den wir aus dem Londoner Wert 0·000964 berechnet haben, dem von Jacquerod und Scheuer[2]) bestimmten $_{O}A_0^1 = 0{\cdot}00097$ ganz nahe ist besonders wenn man seine Kleinheit in Betracht zieht.

Die mit dem in der D. Berthelotschen Fassung des Kompressibilitätskoeffizienten $_{HCl}A_0^1 = 0{\cdot}007425$ für unser Litergewicht des Chlorwasserstoffes berechnete Korrektur K gibt für die Dichte des Chlorwasserstoffes die neuen Zahlen:

Mittelwert aus den Mitteln aller Ballons	1·63940
„ „ „ „ „ Versuchsreihen	1·63939
Das arithmetische Mittel aller 28 Versuchsresultate	1·63938.

Das abgerundete Mittel dieser Werte ist wie früher 1.6394. Der Unterschied der Werte von $_{HCl}A_0^1 = 0{\cdot}00790$ (Leduc und Sacerdote) und $_{HCl}A_0^1 = 0{\cdot}007425$ (nach Gray und Burt berechnet) in der Grösse von 6·40% übt also auf das Resultat unserer Dichtezahl keinen bemerkbaren Einfluss.

III. Gray und Burt bestimmten in speziellen Versuchen die an der Wand eines Glasballons haftenbleibende Chlorwasserstoffmenge, welche sie für 1 qcm Oberfläche zu 0·1235 cmm HCl oder für ihren Versuchsballon von 291 qcm Fläche zu 0·00006 g HCl fanden, was für das Gewicht des Liters Chlorwasserstoff in London 0·00013 g HCl ausmacht, eine Grösse, die an der Fehlergrenze der Versuche liegt. Da sie diese Kondensation nur an Glas und nicht an Quarz bestimmten, bringen sie diese Korrektur nur an den mit dem Glasballon erhaltenen Mittelwerten für die Dichte des Chlorwasserstoffes an, trotzdem die nicht mit dieser Korrektur der Kondensation versehenen Mittelwerte ihrer drei Versuchsreihen sehr gut miteinander übereinstimmen.

---

[1]) Jacquerod u. Scheuer, Mém. de la soc. de phys. et d'hist. nat. Genève 35, 665 u. ff. (1908).

[2]) Ebenda.

I. Versuchsreihe	Glasballon	Dichte ohne Kondensationskorrektur	1·64016
II. „	„	„ „ „	1·64023
III. „	Quarzballon	„ „ „	1·64016

Die Übereinstimmung der drei Zahlen lässt ohne weiteres den Schluss zu, dass, wenn eine Kondensation vorhanden ist, sie für Glas und Quarz die gleiche sein muss und auch an dem Resultat der III. Reihe hätte vorgenommen werden können, trotzdem sie für Quarz nicht bestimmt wurde.

Wir haben schon früher gesagt, und die Herren Gray und Burt bestätigen, dass man beim Messen der Dichte des Chlorwasserstoffes konstante Werte erst erhält, wenn die schon mit trockener Luft bereits getrockneten Ballonwände vom Chlorwasserstoff selbst noch getrocknet worden sind. In London wurde der Quarzballon sogar noch durch Erhitzen getrocknet. Damit steht fest, dass das Austrocknen mit Chlorwasserstoff nur noch eine Sättigung der Ballonwände mit dem Gas sein kann, auf denen sich das Gas in dreierlei Form finden kann:

a. in gasförmiger, dünner Schicht, die das Ballonvolumen nicht in messbaren Grenzen ändert;

b. in fester Lösung, deren Dampfspannung minimal sein muss;

c. in chemisch gebundener Form.

Gray und Burt haben nun bei konstanter Temperatur und für verschiedene Anfangsdrucke stets dieselbe von der Glaswand zurückgehaltene Gasmenge (für 1 qcm Oberfläche 0·1235 cmm HCl) gefunden. Danach können wir annehmen, dass sich eine unendlich dünne Schicht Gas tatsächlich auf der Wand des evakuierten Ballons befindet, und diese Messungen auf eine Bestimmung des Versuchsfehlers hinauslaufen, der darin besteht, dass dieses Gasgewicht nicht in der Kokoskohle zur Wägung gelangte, indem es doch im Volumeter zurückblieb. Infolgedessen ist auch dieses Gasgewicht nicht vom Litergewicht des Chlorwasserstoffes zu subtrahieren, sondern dazu zu addieren.

Dass sich überdies Chlorwasserstoffgas noch in fester Lösung oder in chemisch gebundener Form an den Ballonwänden findet, haben wir durch unsere Titrationsversuche (S. 600) nachgewiesen. Bei unsern Dichtemessungen kommt eine Korrektur für die Kondensation deshalb nicht in Frage, weil wir keinen bemerkbaren Gewichtsunterschied in den evakuierten Ballons von einer zur andern Bestimmung fanden, und speziell deshalb, weil in unserm Fall die Kondensation erst recht dieselbe bleiben muss, wenn sie bei den höhern Drucken in London die gleiche blieb.

Diese geringe Menge der Kondensation erreicht wohl die Grösse

der Versuchsfehler, da sie jedoch öfters in London gemessen wurde, muss man sie in Rechnung ziehen und erhält dann folgenden Wert für die von Gray und Burt gefundene Dichtezahl.

Das arithmetische Mittel der Londoner Messungen ist 1·64018; durch Division mit der Londoner Gravitationskonstante $\lambda = 1{\cdot}000588$, erhält man die wahre Dichte 1·63922. Diese ist um den auf das Litergewicht bezogenen Versuchsfehler der Kondensation = 0·00013 zu vermehren, und man hat danach für die Dichte des Chlorwasserstoffes 1·63935 oder in abgerundetem Wert 1·6394, eine Zahl, die mit der unsern identisch ist, denn der Unterschied zwischen dem Londoner und unserm Wert ist bei Beibehalt der fünften Dezimalen:

$$\frac{1{\cdot}63935}{1{\cdot}63939} = \frac{4}{163939} \text{ oder } {}^1/_{40000}.$$

IV. Die von Gray und Burt erhaltenen Resultate für die Kompressibilitätskoeffizienten und ihre für das Volumenverhältnis von $2H$ zu HCl erhaltenen Werte, erlauben uns, von den früher mit Hilfe der Konstanten von Leduc und von Briner gemachten Berechnungen des Atomgewichtes des Chlors zu abstrahieren.

Einmal erscheint uns der von Gray und Burt bei Nullgrad bestimmte Kompressibilitätskoeffizient des Chlorwasserstoffes richtiger als der bei 16° gemessene mit einer hypothetischen Formel auf Nullgrad reduzierte von Leduc und Sacerdote.

Ferner stimmt das in London ermittelte Volumenverhältnis:

$$2H:HCl = 1{\cdot}00790$$

mit dem Quotienten der Volumina von H und HCl, die die gleiche Molenzahl enthalten, nämlich $\frac{1 + 0{\cdot}00054}{1 - 0{\cdot}007425}$ [1] $= 1{\cdot}00802$ bis auf $\frac{1{\cdot}2}{10079}$ überein. Dieselbe Grösse, bzw. 1·00801 erhält man, wenn statt des Mittels $A_0^1 = 0{\cdot}00054$ aller bisher ausgeführten Kompressibilitätsmessungen des Wasserstoffes, der Wert $A_0^1 = 0{\cdot}00052$ von Jacquerod und Scheuer[2]) in Rechnung gesetzt wird, während ${}_{HCl}A_0^1 = 0{\cdot}0079$ von Leduc und Sacerdote 1·0085 gibt, eine Grösse, die um $\frac{6}{10079}$ von der experimentell bestimmten differiert.

Wenn man überdies mit den kritischen Konstanten von Leduc oder von Briner das Volumenverhältnis von $2H:HCl$ berechnet, wie Guye[3]) angibt, so erhält man:

---

[1]) Berthelotsche Fassung.

[2]) Mém. de la soc. de phys. et d'hist. nat., Genève **35**, 665 u. f. (1908).

[3]) Journ. Chim. Phys. **3**, 350 (1905).

nach Leduc $2H:HCl$ 1·00846,
„ Briner „ 1·00836,

also Zahlen, die von der Grays und Burts verschieden sind.

Andernteils haben wir unsern Wert $Cl = 35{\cdot}45$ nur als vorläufigen hingestellt mit dem Vorbehalt der Exaktheit der für die Berechnung der Abweichung vom Avogadroschen Gesetz benutzten Konstanten.

In den zwei so sorgfältig bestimmten Konstanten von Gray und Burt haben wir nun willkommene Zahlen für unsere neue Rechnung, die gleichgültig, ob wir für Sauerstoff $A_0^1 = 0{\cdot}000963$ (nach Gray und Burt berechnet) oder $A_0^1 = 0{\cdot}00097$ (Jacquerod und Scheuer) verwenden, dieselben Werte geben:

Aus dem Volumenverhältnis haben wir:

$$HCl = \frac{1{\cdot}6394}{0{\cdot}089873} \cdot \frac{2}{1{\cdot}00790} \cdot 1{\cdot}00762 = 36{\cdot}473$$

$$Cl = 35{\cdot}465$$

Aus den direkten Grenzdichten haben wir:

$$HCl = \frac{1 - 0{\cdot}007425}{1 - 0{\cdot}000970} \cdot \frac{1{\cdot}6394}{1{\cdot}4290} \cdot 32 = 36{\cdot}474$$

$$Cl = 35{\cdot}467$$

Die Mittel sind: $HCl = 36{\cdot}474$; $Cl = 35{\cdot}466$.

D. h., dass das Mittel aller 49 Dichtebestimmungen des Chlorwasserstoffes, wie sie von Gray und Burt, sowie von uns erhalten wurden, als Atomgewicht des Chlors:

$$Cl = 34{\cdot}466$$

geben, ein Wert, der mit der Zahl $Cl = 35{\cdot}466$ von Guye und Fluss ganz übereinstimmt, die sie durch das direkte Verhältnis von $O:Cl$ bei der Analyse des Nitrosylchlorids erhielten.

Die Differenz, die die Berechnung des Atomgewichtes des Chlors mit den kritischen Konstanten von Leduc und von Briner ergibt, verlangt deren neuerliche Bestimmung an ebenso reinem Gas, wie es in London und für unsere Messungen diente, wobei jedenfalls Gas verschiedener Reaktionen zu verwenden ist. Denn entweder sind die bisher bestimmten kritischen Konstanten des Chlorwasserstoffes ungenau, oder die theoretischen Erwägungen, die bei ihrer Verwendung zur Berechnung der Abweichung vom Avogadroschen Gesetz dienen, sind unzureichend.

Genf, Universität, Labor. f. techn. u. physik. Chemie, November 1909.

Grundlagen einer allgemeinen Zustandsgleichung.

Von

Karl Drucker.

(Eingegangen am 3. 9. 09.)

Die Lehre von den verdünnten Lösungen und von der elektrolytischen Dissociation haben in der Zeit des Kampfes und der Entwicklung das Interesse der physikalischen Chemiker in solchem Masse in Anspruch genommen, dass diejenigen Gebiete, denen sich die ältere Schule unter der Führung von Kopp und Bunsen mit besonderem Eifer gewidmet hat, darüber vernachlässigt worden sind und erst neuerdings wieder mehr bearbeitet werden.

Bis dahin war das Streben besonders auf den Ausbau der Stöchiometrie gerichtet gewesen, und es schreiben sich aus jener Zeit viele noch heute benutzte Daten her, welche Zustandseigenschaften der Stoffe, insbesondere thermische und mechanische, betreffen. Ein konsequenter Weiterbau hätte vermutlich bald zu einem geschlossenen System der Stöchiometrie geführt, um so leichter, als auf dem Boden der Korpuskularhypothese erwachsene Theoreme, insbesondere die van der Waalssche Lehre, eine einheitliche Zusammenfassung und Erklärung sehr verschiedener Phänome zu leisten imstande war. Es ist freilich nicht zu vergessen, dass die Anwendung dieser Sätze auf chemisch nicht einheitliche Stoffe mit einer erheblichen Vergrösserung der Schwierigkeiten der theoretischen Behandlung und Verminderung der Anschaulichkeit verknüpft ist. Dazu kommt die Existenz gewisser Anomalien, deren Erklärung Hilfsannahmen erforderte, und für die als Beispiel hier nur die sogenannte „Association hydroxylhaltiger Stoffe" genannt werden möge.

Jene Hilfsannahmen lassen sich in zwei Gruppen trennen, die man kurz als physikalische und als chemische bezeichnen mag[1]). Zu der ersten rechnen wir alle diejenigen, welche auf formale, eventuell molekularmechanisch definierte Änderungen der van der Waalsschen

[1]) Vgl. dazu Konowalow, Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 39 (1888) und de Heen nach Konowalows Zitaten.

Grundformel hinauskommen, z. B. auf die Annahme, dass die Volumenkorrektur *b* nicht konstant, sondern zustandsvariabel sei, wie sie im Jahre 1881 bereits Kamerlingh Onnes und van der Waals selbst neuerdings gemacht hat. Die Zahl der so aufgestellten modifizierten Zustandsgleichungen ist bekanntlich sehr gross. Dagegen umfasst die chemische Gruppe alle die Annahmen, welche, ohne die Grundlagen der ursprünglichen van der Waalsschen Lehre zu verändern, allen Anomalien durch Änderung der chemischen Konstitution der Stoffe Rechnung tragen. Sie kommen wohl durchweg auf Polymerie hinaus, wie die oben erwähnte Auffassung der Association hydroxylhaltiger Stoffe.

Eine Entscheidung über die Zweckmässigkeit dieser beiden Wege, den Tatsachen gerecht zu werden, kann wohl zurzeit nicht sicher gegeben werden. Es scheint aber, dass man schliesslich doch zu einer chemischen Interpretation der physikalischen Anomalien kommen wird, gerade so, wie das in den frühern Zeiten der Fall war, damals, als man durch die Zahlenwerte physikalischer Eigenschaften den chemischen Charakter der Stoffe zu definieren bemüht war, also in den Anfangszeiten der physikalischen Chemie.

Man ist in jener Zeit, als die Lehre von der Beziehung der physikalischen Eigenschaften zur chemischen Konstitution dank der Regelmässigkeit der Kohlenstoffverbindungen feste Gestalt annahm, in abnormen Fällen so vorgegangen, dass man nicht die einmal gewonnenen empirischen Prinzipien abänderte, sondern abnorme Konstitution annahm. Das geschah nicht nur in jenen Fällen, wo, wie beim Salmiakdampf, eine chemische Veränderung direkt nachgewiesen werden konnte, sondern auch dann, wenn kein direkter chemischer Beweis für stoffliche Veränderung beizubringen war, wie bei dem Essigsäuredampf. Ganz analog ist Arrhenius bei der Erklärung abnormer osmotischer Effekte vorgegangen, und kaum minder bekannt ist die Erklärung abnormer Eötvösscher Koeffizienten nach Ramsay und Shields.

Endlich zeigt die neueste Phase der Lösungstheorie ein sehr lehrreiches Beispiel dieser Art. Um die „Anomalien starker Elektrolyte" zu erklären, bzw. darzustellen, hat man in die Formeln verdünnter Lösungen neue Unbekannte eingeführt, die zunächst rein formale oder „physikalische" Bedeutung haben, aber aufs engste mit den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Lösungskomponenten verknüpft sind, allerdings in einer Art, die noch nicht in quantitative Formeln gefasst worden ist. Anderseits hat man sich nicht im mindesten gescheut, für jene Anomalien chemische Erklärungen aufzustellen. Diese gehen dahin, dass der Lösung, bzw. deren Komponenten, eine andere che-

mische Konstitution zugeschrieben wird, als die Formeln aussagen. Man fasst eine wässerige Salzlösung nicht mehr als aus Salz und Wasser bestehend auf, sondern statuiert wieder die eine Zeitlang aus der Mode gekommene „Wechselwirkung" der beiden Komponenten. Beide Auffassungen sind einander formal gleichwertig; um sie auf einen Boden zu stellen, muss man die neuen Koeffizienten der erweiterten Formeln als Massgrössen der Tendenz zur Verbindung oder allgemein zur chemischen Einwirkung auffassen.

Bei nichtwässerigen Lösungen, insbesondere Lösungen von zwei flüchtigen Stoffen, ist die chemische Erklärung bereits mehrfach mit Erfolg durchgeführt worden[1]).

Die gelegentlich ausgefochtenen Kontroversen über die Zulässigkeit der beiden Wege sind gegenstandslos, denn beide gestatten logisch korrektes Vorgehen; es kann sich also nur um die Zweckmässigkeit handeln. Man hätte ebenso gut streiten können, ob es erlaubt sei, die abnorme Dampfdichte der Essigsäure durch Polymerisation zu erklären, oder ob statt der Gasgrenzgesetze die van der Waalssche Gleichung benutzt werden müsse. Gegenwärtig herrscht in Betreff dieses Falles Einstimmigkeit; es könnte also wohl scheinen, dass ein Zweifel hier nicht möglich sei. Und doch ist gerade an diesem Schulfalle jene Alternative nicht nur sehr ernstlich erwogen, sondern auch von keinem geringern als Horstmann[2]) zugunsten der van der Waalsschen Formel entschieden worden.

Praktisch hat sich die Behandlung solcher Fälle bis jetzt so gestaltet, dass man für Gase bei sehr groben Anomalien, die schon bei kleinem Drucke auftreten (Essigsäure, Stickstoffperoxyd) chemische Veränderung (Polymerie) annimmt, für kleine Abweichungen dagegen, wenn kein direkter Nachweis chemischer Veränderung vorliegt, die Gasgrenzgleichung $pv = RT$ durch die van der Waalssche Gleichung ersetzt. Für Flüssigkeiten hat man ganz auf das Grenzgesetz verzichtet. Treten bei diesen, wie bei den hydroxylhaltigen Stoffen, Abweichungen auch von der van der Waalsschen Formel auf, so schreibt man ihnen ausserdem abnorme Konstitution zu.

Es ist nun, rein formal betrachtet, auch hier zulässig, eine be-

[1]) Vor allem durch Behandlung der Dampfdruckkurve; vgl. Konowaloff, Journ. Chim. Phys. **5**, 1 (1907); Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1293 (1878). Andere Erörterungen dieser Frage finden sich bei Ramsay und Young, Phil. Mag. [5] **23**, 129 (1887); Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 705, Ref. 149 (1893); Ramsay und Steele, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 375 (1903).

liebige, ganz allgemeine Zustandsgleichung aufzustellen und jede Abweichung von dieser durch chemische Abnormität zu erklären[1]). Man käme dann zu einem von dem gegenwärtig angenommenen vielleicht verschiedenen System der physikochemischen Konstitutionslehre, aber ebensowohl wie jetzt zu einem einheitlichen, das den Anschauungen der ältern Zeit entspräche, und gegen das logische Einwände nicht erhoben werden könnten. Es wäre nur die Zweckmässigkeit zu prüfen, und zwar dadurch, dass man ausser der Anschaulichkeit der Grundannahme und Bequemlichkeit der Formeln auch besonders die Übereinstimmung der aus verschiedenen Eigenschaften abgeleiteten Resultate zur Entscheidung benutzte.

Rechnungen dieser Art hat auf dem Boden der Molekularkinetik Sutherland[2]) ausgeführt, mit dem Erfolge, dass aus verschiedenen Eigenschaften sich immer der gleiche Schluss betreffs der Konstitution ergab. Man braucht aber nicht notwendig diese Grundlage zu benutzen, vielmehr ist es durchaus zulässig, das, was durch die Grösse a und auch sogar b der van der Waalsschen Theorie ausgedrückt wird, als Erscheinungen chemischer Art aufzufassen. Tut man dies, so erklären sich die Abweichungen vom Gasgrenzgesetze aus einem einzigen Prinzip, nicht, wie man gewöhnlich ansetzt, aus gravitativer Molekularattraktion und Association.

Man würde, diesem Gedanken folgend, annehmen, dass für jeden gegebenen Stoff das Gesetz von Boyle-Gay-Lussac, sowie das den Mangel an Abhängigkeit aller vorhandenen Stoffarten voneinander ausdrückende Daltonsche Summengesetz gelten, und ferner das Prinzip von Avogadro festhalten. Wenn dann ein Stoff bei gegebener Konzentration einen andern Druck zeigt, als nach seiner chemischen Formel anzunehmen ist, so wird man ihn als ein Gemisch verschieden hoher Polymerer betrachten, wie man das bei der Essigsäure getan hat.

I. Gase[3]).

Betrachten wir ein beliebiges, chemisch individuelles Gas, etwa Wasserdampf, so wird nach dem eben ausgesprochenen Grundgedanken die allgemeine Zustandsgleichung für dieses lauten:

---

[1]) Vgl. dazu Kuenen, Die Zustandsgleichung, S. 140.

[2]) Phil. Mag. [6] **12**, 1, (1906). Ältere Literatur bei Kuenen, loc. cit., S. 140.

[3]) Bei den nachfolgenden Betrachtungen wird man, wenigstens im Anfange, an die Abhandlung von Bernoulli, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 391 (1909), erinnert werden. Es sei mir gestattet zu erklären, dass ein wesentlicher Teil meiner Entwicklungen seit fünf bis sechs Jahren vorliegt.

$$p \,.\, v = RT \,.\, \Sigma n. \tag{1}$$

Hier soll Σn eine Summe von Molzahlen bezeichnen; diese kann man explicit schreiben:

$$\Sigma n = n_1 + n_2 \cdots + n_m. \tag{2}$$

Diese Formel wird für ein Gemisch verschiedener idealer Gase gelten, die keiner gegenseitigen Einwirkung unterliegen. Besteht nun das Gasgemisch aus Stoffen, die mit grosser Geschwindigkeit in einander verwandelbar sind und ihr Mengenverhältnis jeder Veränderung der äussern Bedingung momentan anpassen, so müssen simultane Gleichgewichtsbeziehungen gelten, die stets erfüllt sind. Wäre das nicht der Fall, so könnte man unter gleichen äussern Bedingungen verschiedene Arten von Wasserdampf haben, analog dem flüssigen Schwefel.

Diese Gleichgewichtsbedingungen lassen sich ganz ebenso ableiten, wie andere, auf die die hier angenommenen Gasgrenzgesetze angewendet werden dürfen, und sie müssen darum ganz gewöhnliche Massenwirkungsformeln sein.

Wir erhalten so:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{n_2}{v} = k_2 \,.\, \dfrac{n_1^2}{v^2} = c_2 = k_2 c_1^2 \\ \dfrac{n_3}{v} = k_3 \,\dfrac{n_1^3}{v^3} = c_3 = k_3 c_1^3 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dfrac{n_m}{v} = k_m \,.\, \dfrac{n_1^m}{v^m} = c_m = k_m \,.\, c_1^m \end{array}\right\}, \tag{3}$$

wenn die k die (nur temperaturvariablen) Gleichgewichtskonstanten, die c die Partialkonzentrationen bedeuten. Dann geht (1) über in:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{p}{RT} = \dfrac{\Sigma n}{v} = \Sigma c = c_1 + c_2 + \cdots + c_m \\ \Sigma c = c_1 + k_2 c_1^2 + k_3 c_1^3 + \cdots + k_m c_1^m \end{array}\right\}. \tag{4}$$

Diese Gleichung stellt sich als eine unendliche Reihe dar und enthält also theoretisch unendlich viele Koeffizienten. Es ist aber von vornherein zu erwarten, dass sie sich ganz erheblich vereinfachen lassen muss, weil ja notorisch die Beobachtungen mit sehr wenig Koeffizienten dargestellt werden können. Wir werden denn auch sehen, dass wenigstens bei Gasen in nicht zu grosser Nähe der kritischen Temperatur kaum mehr als drei Konstanten nötig sind; in vielen Fällen genügen zwei und bisweilen sogar eine einzige.

Wir kommen damit auf die Frage, wie denn diese Koeffizienten ermittelt werden können. Die sicherste Berechnung wäre hier wie in

allen Fällen auf die mit Hilfe spezifischer Reaktive für jede vorhandene Komplexart ermittelten Werte der Partialkonzentrationen zu begründen. Fälle dieser Art sind leider selten; das bekannteste Beispiel ist Stickstoffperoxyd[1]). Solange aber solche spezifische Methoden nicht angewendet sind, ist es zulässig und notwendig, aus einer Eigenschaft des Gesamtgemisches, hier der Dichte, die Partialkonzentrationen abzuleiten.

Da wir nun meist nicht mit nur einem Koeffizienten auskommen werden, so muss schrittweise vorgegangen werden. Es ist zuerst bei kleinen Drucken k_2 zu berechnen. Beginnt dies nicht mehr zu genügen, so ist das nächste Glied hinzuzunehmen. Fügen wir den bereits eingeführten Zeichen noch die vom normalen Molargewichte geforderte Totalkonzentration c' hinzu, so ist:

$$c' - \Sigma c = c_2, \qquad c_1 = 2\Sigma c - c', \qquad k_2 = \frac{c' - \Sigma c}{(2\Sigma c - c^1)^2}. \tag{5}$$

Muss c_3 hinzugenommen werden, so ist:

$$\begin{aligned} \Sigma c &= c_1 + c_2 + c_3, \qquad & c_2 &= k_2 c_1^2, \\ c' &= c_1 + 2c_2 + 3c_3, \qquad & c_3 &= k_3 c_1^3, \end{aligned} \tag{6}$$

was, da k_2 bereits bekannt ist, ausreicht. In dieser Weise kann fortgefahren werden.

Die Auflösung der Formeln (6) nach c_1 ergibt:

$$c_1 = \frac{1}{k_2}\left(-1 \pm \sqrt{(3\Sigma c - c')k_2 + 1}\right). \tag{7}$$

Nimmt man nur Di- und Tetramerie an, so wird als Folge eines analogen Ansatzes gefunden:

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{1}{4k_2}\left(-3 + \sqrt{8k_2(4\Sigma c - c') + 9}\right) \\ &= \frac{3}{4k_2}\left(-1 + \sqrt{{}^8\!/_9\, k_2(4\Sigma c - c') + 1}\right). \end{aligned} \tag{8}$$

In gewissen Fällen mögen andere Ansätze richtiger sein. Die Formeln gestalten sich leicht recht kompliziert und sind gar nicht immer auflösbar, auch gewinnen natürlich die Versuchsfehler an Einfluss, je mehr Glieder nötig sind. Es ist darum jedenfalls oft zweckmässig, die Reihe (4) umzukehren[2]).

[1]) Ein zweites, dessen Kenntnis ich Herrn Professor Luther verdanke, ist die von Janssen (Compt. rend. **100—120**) gefundene Tatsache, dass Sauerstoff bei hohem Drucke ein zweites Spektrum zeigt, dessen Intensität proportional dem Quadrate des Druckes steigt. Die nächstliegende Erklärung dafür ist durch eine Reaktion $2\,O_2 \rightleftarrows O_4$ gegeben (vgl. u. S. 14, auch Baur, Spektroskopie, S. 97).

[2]) Vgl. darüber Runge, Theorie und Praxis der Reihen.

Brechen wir beim vierten Gliede ab, so geht:

$$\Sigma c = c_1 + k_2 c_1^2 + k_3 c_1^3 + k_4 c_1^4 \cdots$$

über in: $$c_1 = \Sigma c - a_2 (\Sigma c)^2 + a_3 (\Sigma c)^3 + a_4 (\Sigma c)^4, \tag{9}$$

worin: $a_2 = k_2 \quad a_3 = 2k_2^2 - k_3 \quad a_4 = 5(k_2^3 + k_2 k_3) - k_4.$

Die Gleichung (4) steht in enger Beziehung zu den empirischen Formeln von Thiesen und von Kamerlingh Onnes[1]), von denen namentlich die zweite vielfach angewendet wird. Thiesen setzt:

$$p \cdot v = RT\left(1 + \frac{T_2}{v} + \frac{T_3}{v^2} \cdots\right), \tag{10}$$

wo T_2, T_3 . . . temperaturvariable Koeffizienten sind.

Division mit v ergibt:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v} + \frac{T_2}{v^2} + \frac{T_3}{v^3} \cdots,$$

und die Formel wird mit (4) identisch, wenn $c_1 = \frac{1}{v}$, $T_2 = T_2'' n_1^2$, $T_3 = T_3' \cdot n_1^3$, wo T_2', T_3' usw. ebenfalls temperaturvariable Koeffizienten sind.

Die Formel von Kamerlingh Onnes:

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} \cdots \tag{11}$$

in der $A = RT$, unterscheidet sich nur durch das Fehlen der ungeraden Glieder[2]).

Ein wesentlicher Unterschied liegt nur darin, dass die Koeffizienten der Formel (4) ihrer Natur nach stets positiv sein müssen.

Dieser Umstand könnte zu der Vermutung führen, dass der ganze Ansatz (4) nicht imstande sei, die Tatsachen allgemein darzustellen, sondern nur die Fälle zu grosser Kompressibilität, während alle die, in denen die Kompressibilität kleiner ist, als einem idealen Gase zukommt, eine Korrektion anderer Art, z. B. die von Budde und später van der Waals eingeführte Volumengrösse b erfordern. Diese Fälle kommen nicht nur bei den Flüssigkeiten vor, sondern auch bei Gasen jenseits des Inversionspunktes der Kompressibilität. Es ist aber formal möglich, ohne eine solche Korrektur auszukommen. Denn es hängt nur vom Zahlenwerte der Koeffizienten ab, ob die Kompressibilität zu gross

---

[1]) Vgl. Kuenen, Zustandsgleichung, S. 209.

[2]) Die beiden Formeln lassen sich viel bequemer ausdrücken und in geschlossene Gleichungen bringen, wenn eine einfache Beziehung der Koeffizienten eingeführt wird [vgl. Formel (15) und (15a)].

oder zu klein ausfällt, nicht von ihrem Vorzeichen; nur müssen mindestens zwei voneinander verschiedene Koeffizienten vorhanden sein. Dies erkennt man leicht an der Formel (9), die zeigt, dass das Verhältnis $c_1/\Sigma c$ mit steigendem Druck zu oder abnehmen kann, je nach der Grösse von k_2, k_3, k_4 usw.

Chemisch ausgedrückt heisst dies: Es ist nicht nötig, dass steigender Druck unter allen Umständen eine Abnahme des Verhältnisses $c_1/\Sigma c$ bewirkt, die mit fortschreitender Begünstigung der höhern Glieder auf Kosten der niedern gleichbedeutend wäre; vielmehr hängt die Veränderung von den Zahlenwerten der Koeffizienten k ab. Wenn aber ein hohes Glied zerfällt, ergibt es viele niedere, und so steigt die Totalsumme der molaren Partialkonzentrationen. Auf Flüssigkeiten angewendet, bedeutet dies, dass steigender Druck hohe Komplexe zugunsten weniger hoher vernichten kann[1]). Sollte aber aus irgend einem Grunde die Einführung einer Volumenkorrektur φ nötig oder zweckmässig sein, so würde die Formel (4) dadurch nicht geändert werden. Gleichung (1) würde lauten:

$$p.(v-\varphi) = RT.\Sigma n, \tag{1a}$$

und in der Formel (4) würde zu setzen sein:

$$c_1 = \frac{n_1}{v-\varphi}, \qquad c_2 = k_2.\left(\frac{n_1}{v-\varphi}\right)^2 \text{ usw.}$$

Wir werden vorläufig eine Volumenkorrektur einführen. Es ist dann formal möglich, die Reihe (4) durch einen geschlossenen Ausdruck mit nur einem Koeffizienten zu ersetzen, überhaupt — besonders bei Flüssigkeiten ist das wichtig (siehe unten) — die Zahl der Koeffizienten erheblich zu vermindern.

Um einen geschlossenen Ausdruck an Stelle der Reihe (4) zu setzen, müssen wir eine Beziehung zwischen den Koeffizienten einführen. Die einfachste wäre Gleichheit. Diese ist aber nur numerisch, nicht dimensionell möglich, und nur dann, wenn wir in einem singulären Masssysteme messen. Nehmen wir an, die Reduktion aller Konzentrationen auf dieses erfolge durch Division mit dem Faktor α, so wird:

$$S = \frac{\Sigma c}{\alpha}, \qquad \zeta_1 = \frac{c_1}{\alpha}, \qquad \zeta_2 = \frac{c_2}{\alpha} \cdots \tag{12}$$

$$\alpha(S-\zeta_1) = k_2\alpha^2.\zeta_1^2 + k_3\alpha^3\zeta_1^3 + \cdots \tag{13}$$

Setzen wir nun hier:

$$k_2\alpha = k_3\alpha^2 = k_4\alpha^3 = \cdots = K, \tag{14}$$

[1]) Ein Beispiel dafür bietet der Schwefeldampf: vgl. Preuner, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 733 (1903).

so wird:

$$S - \zeta = K\zeta_1^2(1 + \zeta_1 + \zeta_1^2 + \cdots) = K\zeta_1^2 \frac{1}{1-\zeta_1}.$$

Kehren wir zum alten Masssystem zurück, so ergibt sich:

$$\Sigma c = c_1 + k_2 \cdot c_1^2 \frac{a}{a - c_1}. \tag{15}$$

Verschwindet c_1 gegen a, so ist der einfache Fall der Dimerie gegeben, beginnt es merklich zu werden, so kann mit dem nunmehr bekannten k_2 alles andere berechnet werden.

Die Auflösung von (15) führt auf die unbequeme Formel:

$$c_1 = \frac{1}{2(a k_2 - 1)} \left(-(a + \Sigma c) \pm \sqrt{4 a^2 k_2 \Sigma c + (a - \Sigma c)^2}\right). \tag{16}$$

Eine viel bequemere bekommt man durch Einführung der idealen Totalkonzentration c'. Es ist:

$$\begin{aligned} \Delta = c' - \Sigma c &= c_2 + 2c_3 + 3c_4 \cdots \\ &= k_2 c_1^2 + 2k_3 c_1^3 + 3k_3 c_1^4 \cdots \end{aligned} \tag{17}$$

Mittels (14) ergibt sich:

$$\Delta = k_2 c_1^2 \left(1 + 2\frac{c_1}{a} + 3\left(\frac{c_1}{a}\right)^2 \cdots\right) = k_2 c_1 \frac{a^2}{(a - c_1)^2}. \tag{18}$$

$$c_1 = \frac{a\sqrt{c' - \Sigma c}}{a\sqrt{k_2} + \sqrt{c' - \Sigma c}}. \tag{19}$$

Kombination von (15) und (19) gestattet, a zu berechnen oder c_1 zu kontrollieren.

Dieser Ansatz scheint nicht allgemein genügen zu können, ebenso auch ein analoger nicht, bei dem die ungeraden Glieder c_3, c_5, c_7 usw. weggelassen sind, und der zu den Formeln führt:

$$\Sigma c = c_1 + c_1^2 k_2 \frac{a^2}{a^2 - c_1^2}, \tag{15a}$$

$$\frac{c' - c_1}{c' - \Sigma c} = 2 \frac{a^2}{a^2 - c_1^2}. \tag{19a}$$

Es ist aber zu erwarten, dass eine kleine Erweiterung der Annahme (14) zu einer reellen Formel führt.

Die Ausführung solcher Rechnungen stösst leider sofort auf die Unzulänglichkeit des vorhandenen Zahlenmaterials. Man braucht zur Berechnung von k_2 Zahlen, die nur wenig, 1 bis 2%, vom Idealwerte abweichen, und solche sind nicht zahlreich vorhanden.

In nicht wenigen Fällen tritt ein anderer eigentümlicher Umstand auf. Man findet da, dass k_2 anfangs abnimmt und nach Passieren eines

Minimums ansteigt. Das Ansteigen bedeutet, dass die höhern Komplexe nicht mehr vernachlässigt werden dürfen; das Fallen aber, d. h. die Zunahme der Dampfdichte bei fallendem Drucke, kann nur durch experimentelle Fehler erklärt werden. Nun hat man diese Tatsache oft beobachtet, aber nicht immer richtig gedeutet. In einer der letzten Präzisionsuntersuchungen, der bereits zitierten Arbeit von Ramsay und Steele[1]), hat sie sich bei sehr kleinen Drucken gezeigt. Zur Erklärung werden von den Autoren verschiedene Annahmen herangezogen, von denen die wahrscheinlichste zwar nicht vergessen, aber auf Grund einer, wie mir scheint, falschen Überlegung zurückgewiesen wird. Es handelt sich um die an der Wand kondensierte Dampfhaut[2]). Ramsay und Steele meinen, dass diese Kondensation, die durch Wegnahme von Stoff eine Volumenabnahme bewirkt und so zu grosse Dampfdichte vortäuscht, bei steigendem Drucke an Einfluss gewinnen müsse. Das steht aber im Widerspruche zu dem empirisch gefundenen und auch theoretisch begründeten Gesetze der Gasadsorption, demzufolge der kondensierte Bruchteil relativ zunimmt, wenn der Druck fällt; auf diesen relativen Betrag aber, nicht den absoluten, kommt es an. Den Wert dieser Korrektur für unsere Fälle kann man nicht aus den vorhandenen Zahlen berechnen; und es ist darum eine neue Untersuchung der Frage begonnen worden, über die seinerzeit berichtet werden soll[3]). Dass dieser Fehler eine sehr grosse Rolle spielen kann, zeigt folgende Tabelle für Wasserdampf bei 50°, die nach Gleichung (5) berechnet worden ist (Ramsay und Young, loc. cit., p in Atmosphären).

p	k_2
0·02680	29 (?)
0·02870	46
0·03080	43
0·03550	40
0·04380	37
0·05540	31
0·07210	31

Aus den vorstehend angeführten Gründen kann zunächst nur eine geringe Zahl von Berechnungen gegeben werden. Die Zahlen sollen nur als erste Näherungswerte gelten (siehe unten).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 348 (1903).

[2]) Vgl. dazu Ramsay und Young, Phil. Trans. **183** A, 107 (1892); Knoblauch, Linde und Klebe, Forsch.-Arb. d. Vereins Deutscher Ingenieure, Heft 21 (1905); Haupt, Diss. Königsberg 1904; Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 713 (1904).

[3]) Die Angelegenheit ist in experimenteller Hinsicht besonders für die Ableitung von Atomgewichten aus Gasdichten wichtig.

Der Druck wird in Atmosphären gemessen, das Volumen v in Litern pro Gramm. Dann ist $R = 0{\cdot}08209$. Als Volumenkorrektur wählen wir vorläufig die Grösse b von **van der Waals**, ohne uns auf sie festzulegen. Das **Guldberg**sche Volumen beim absoluten Nullpunkt würde hier denselben Dienst tun, da wir zunächst nur kleine Drucke in Betracht ziehen. Es wird nun:

$$\Sigma c = \frac{p}{RT}, \quad c' = \frac{n'}{v - b},$$

wenn n' das reziproke Molargewicht ist, z. B. $^1/_{18} = 55{\cdot}5 \,.\, 10^{-3}$ für Wasser.

Methylalkohol.

(**Ramsay und Steele**, loc. cit.)

$n' = 31{\cdot}22 \,.\, 10^{-3}$ $b = 0{\cdot}00209$ $t = 129{\cdot}6^0$ $RT = 33{\cdot}04$.

p	v	$v-b$	Σc	c'	c_3	c_1	k_3
0·39440	2·6023	2·6001	0·01194	0·01200	0·000060	0·01188	0·42
0·44721	2·2944	2·2923	0·01355	0·01362	0·000074	0·01348	0·41
0·50269	2·0393	2·0372	0·01522	0·01531	0·000094	0·01513	0·41
0·57615	1·7767	1·7746	0·01747	0·01760	0·000126	0·01734	0·42
0·66874	1·5294	1·5273	0·02024	0·02042	0·000175	0·02006	0·42
							0·42

Für höhere Drucke berechnen wir nach Formel (8):

[**Ramsay und Young**[1]).]

$t = 130^0$ $RT = 33{\cdot}09$ $k_3 = 0{\cdot}42$.

p	v	$v-b$	Σc	c'	c_1	c_3	c_4	k_4
2·633	0·3842	0·3821	0·0796	0·0817	0·0771	0·0024	—	—
5·265	0·1817	0·1796	0·1592	0·1735	0·1483	0·0092	0·0017	3·5
7·900	0·1133	0·1112	0·2388	0·2805	0·2122	0·0199	0·0067	3·3
								3·4

Methylalkohol lässt sich also bei 120° durch:

$$\Sigma c = c_1 + 0{\cdot}42\, c_1^3 + 3{\cdot}4\, c_1^4$$

darstellen. Man kommt aber, wie die folgende Tabelle zeigt, bei $p > 2{\cdot}5$ auch mit:

$$\Sigma c = c_1 + 2{\cdot}0\, c_1^3$$

aus, wenn man nur Trimerie annimmt. Es ist dann:

$$c_3 = \frac{c' - \Sigma c}{2}, \quad c_1 = \frac{3\,\Sigma c - c'}{2}, \quad k_3 = \frac{(c' - \Sigma c)\,.\,4}{(3\,\Sigma c - c')^3}.$$

p	c_3	c_1	k_3
2·633	0·0010	0·0786	2·0
5·265	0·0071	0·1521	1·99
7·900	0·0209	0·2079	2·02
			2·0

Bei kleinern Drucken genügt jedoch dieser Ansatz nicht mehr.

[1]) Vgl. die Zusammenstellung in **Winkelmanns** Handbuch.

Äthyläther.

(Ramsay und Steele.)

$n' = 13{\cdot}50 \,.\, 10^{-3}$ $b = 0{\cdot}00182$ $t = 99{\cdot}7^{\circ}$ $RT = 30{\cdot}592.$

p	v	$v-b$	Σc	c'	c_2	c_1	k
0·30818	1·3333	1·3315	0·010074	0·010139	0·000065	0·01001	0·65
0·34944	1·1779	1·1761	0·011422	0·011478	0·000056	0·01134	0·34 (?)
0·39273	1·0447	1·0429	0·012837	0·012943	0·000108	0·01273	0·67
0·45009	0·9100	0·9082	0·014713	0·014864	0·000151	0·01456	0·71
0·52202	0·7833	0·7815	0·017064	0·017274	0·000210	0·01683	0·71
0·73602	0·5530	0·5512	0·024059	0·024492	0·000433	0·02363	0·80

Hier scheint ein Minimum von k_2 vorzuliegen. Ob es reell, d. h. durch Adsorption bewirkt ist, lässt sich schwer sagen. Setzen wir $k_2 = 0{\cdot}65$, so berechnet sich für simultane Di- und Trimerie folgendes:

(Ramsay und Young.)

$t = 100^{\circ}$ $RT = 30{\cdot}62$ $k_2 = 0{\cdot}65.$

p	v	$v-b$	Σc	c'	c_1	c_2	c_3	k_3
3·684	0·1012	0·0994	0·1203	0·1352	0·1090	0·0077	0·0036	2·8
3·950	0·0939	0·0921	0·1289	0·1464	0·1157	0·0087	0·0044	2·6
4·210	0·0876	0·0858	0·1375	0·1571	0·1229	0·0098	0·0048	2·6
4·475	0·0817	0·0799	0·1462	0·1712	0·1286	0·0107	0·0069	3·3
4·740	0·0764	0·0746	0·1548	0·1807	0·1357	0·0120	0·0071	3·2
5·000	0·0720	0·0702	0·1633	0·1924	0·1420	0·0132	0·0081	2·8
5·530	0·0639	0·0621	0·1807	0·2174	0·1550	0·0156	0·0101	2·7
5·790	0·0605	0·0587	0·1890	0·2300	0·1600	0·0166	0·0124	3·0
6·055	0·0574	0·0556	0·1977	0·2427	0·1664	0·0180	0·0133	2·9
6·315	0·0544	0·0526	0·2063	0·2564	0·1716	0·0192	0·0155	3·1
								2·9

Äthyläther gehorcht also bei 100° der Formel:

$$\Sigma c = c_1 + 0{\cdot}65\, c_1^2 + 2{\cdot}9\, c_1^3$$

oder [vgl. Formel (9)] annähernd:

$$c_1 = \Sigma c - 0{\cdot}65\,(\Sigma c)^2 - 2{\cdot}0\,(\Sigma c)^3.$$

Lässt man die Volumenkorrektur ganz weg, so bekommt man in diesem Falle ebenfalls genügende Darstellung durch:

$$\Sigma c = c_1 + 0{\cdot}40\, c_1^2 + 2{\cdot}6\, c_1^3.$$

Äthyläther bei höherer Temperatur zeigt folgendes Bild:

(Ramsay und Steele.)

$t = 129{\cdot}6^{\circ}$ $RT = 33{\cdot}048.$

p	v	$v-b$	Σc	c'	c_2	c_1	k_2
0·37774	1·1762	1·1744	0·011430	0·011495	0·000065	0·01136	0·61
0·42458	1·0455	1·0437	0·012848	0·012935	0·000087	0·01276	0·55
0·48684	0·9108	0·9090	0·014732	0·014851	0·000119	0·01461	0·56
0·56480	0·7840	0·7823	0·017090	0·017259	0·000169	0·01692	0·57
0·79670	0·5535	0·5517	0·024107	0·024470	0·000363	0·02374	0·64
							0·58

Für höhern Druck können wir hier nur die Zahlen von Ramsay und Young verwenden, da die von Battelli gemessenen wegen der Adsorption nicht zuverlässig genug erscheinen. Wir setzen für $t = 120°$ $k_2 = 0.61$ und erhalten:

(Ramsay und Young.)

$t = 120°$ $RT = 32.27$ $k_2 = 0.61$.

p	v	$v - v$	Σc	c'	c_1	c_2	c_3	k_3	k_3'
5·26	0·0741	0·0723	0·1632	0·1867	0·1450	0·0128	0·0054	1·75	1·24
7·90	0·0465	0·0447	0·2447	0·3015	0·2040	0·0255	0·0152	1·78	1·22
10·52	0·0324	0·0306	0·3263	0·4415	0·2500	0·0382	0·0381	2·45	1·53

Die unter k_3' verzeichneten Zahlen sind unter Weglassung der Volumenkorrektur b berechnet. Sie zeigen, dass das Ansteigen oberhalb $p = 8$ nicht mehr durch die Unsicherheit dieser Korrektur erklärt werden kann.

(Ramsay und Young.)

$t = 50°$ $RT = 26.52$.

p	v	$v - b$	Σc	c'	c_2	c_1	k_2
1·182	0·2875	0·2857	0·04460	0·04720	0·00260	0·04200	1·48
1·315	0·2572	0·2554	0·04960	0·05280	0·00320	0·04640	1·48
1·448	0·2324	0·2306	0·05460	0·05850	0·00390	0·05070	1·41
1·579	0·2115	0·2097	0·05955	0·06430	0·00475	0·05480	1·58
							1·5

Hexan.

(Ramsay und Steele.)

$n' = 11.614 \cdot 10^{-3}$ $b = 0.00203$ Liter/g $t = 129.6°$ $RT = 33.048$.

p	v	$v - b$	Σc	c'	c_2	c_1	k_2
0·46713	0·81264	0·8106	0·01414	0·01433	0·00017	0·01395	0·98
0·51062	0·74280	0·7408	0·01545	0·01568	0·00023	0·01522	0·99
0·55116	0·67510	0·6731	0·01698	0·01729	0·00031	0·01667	1·11
0·63287	0·59724	0·5952	0·01915	0·01952	0·00037	0·01878	1·05
0·72047	0·52335	0·5213	0·02180	0·02229	0·00049	0·02131	1·07
							1·04

(Ramsay und Steele.)

$t = 99.7°$ $RT = 30.59$.

p	v	$v - b$	Σc	c'	c_2	c_1	k_2
0·47157	0·7422	0·7402	0·01541	0·01570	0·00029	0·01512	1·28
0·51794	0·6745	0·6725	0·01693	0·01728	0·00035	0·01658	1·27
0·6647	0·5229	0·5209	0·02173	0·02230	0·00087	0·02116	1·28
0·7662	0·4518	0·4498	0·02504	0·02583	0·00079	0·02425	1·34
							1·30

Diese wenigen Beispiele genügen wohl zum Nachweis der Brauchbarkeit der Ansätze. Aus den vorhandenen Messungen an Isopentan, Methyl- und Äthylalkohol, Essigsäure usw. ergibt sich nichts wesentlich

Neues, nur ist bemerkenswert, dass bei Essigsäure die Dimerie selbst beim Sättigungsdrucke kaum überschritten wird, sowohl bei tiefer wie bei hoher Temperatur. Der Mangel guter Messungen unterhalb von einer Atmosphäre erschwert die Berechnungen sehr; besonders zeigt sich dies beim Wasser (vgl. S. 625). Nur ein Beispiel sei noch angeführt, das ein permanentes Gas betrifft und nach Formel 5 berechnet ist.

Sauerstoff.

(Amagat.)

$n' = 31{\cdot}25,\ 10^{-3}$ $b = 0{\cdot}00085$ $t = 99{\cdot}5^{0}$ $RT = 30{\cdot}59$

p	v	$v-b$	Σc	c'	c_2	c_1	k_2
200	0·00490	0·00405	6·54	7·71	1·17	5·37	0·039
300	0·00339	0·00254	9·81	12·30	2·49	7·32	0·046
400	0·00268	0·00183	13·07	17·06	3·99	9·1	0·048
500	0·00228	0·00143	16·34	21·8	5·5	10·8	0·047
600	0·00201	0·00116	19·60	26·9	7·3	12·3	0·048
700	0·00183	0·00098	22·9	31·9	9·0	13·9	0·047

Es soll nicht behauptet werden, dass die Dimerie für diesen Fall und bis zu so hohem Drucke hierdurch erwiesen sei; dazu ist die Unsicherheit von b viel zu gross[1]). Die Tabelle zeigt aber, dass auch bei einem Gase wie Sauerstoff und oberhalb der kritischen Temperatur unsere Theorie den Tatsachen formal genügen kann.

Dass beim Wasser die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten bisher sehr erschwert ist, wurde schon hervorgehoben. Durchführbar ist sie jedenfalls auch hier, und Bose[2]) und Nernst[3]) haben durch Anwendung der Clapeyronschen Gleichung auf die Temperaturverschiebung eines angenommenen Dimeriegleichgewichtes von gesättigtem Wasserdampf einen Beweis dafür erbracht.

Sobald die Werte unserer Gleichgewichtskonstanten genauer bekannt sein werden, kann auch auf deren Temperaturverschiebung die Clapeyronsche und jede andere thermodynamische Beziehung angewendet werden. Umgekehrt erlauben einfache Annahmen über spez. Wärmen, Ausdehnungskoeffizienten usw., jedenfalls die Berechnung von Gleichgewichtskonstanten. Es sei hier an das bekannte Beispiel des Stick-

---

[1]) Nach van der Waals ist $b = 0{\cdot}00098$; das Volumen beim absoluten Nullpunkte nach Guldberg beträgt 0·00067. Wenn b dem van der Waalsschen Werte näher liegt als hier angenommen ist, so ergibt sich die Notwendigkeit der Annahme von höhern Komplexen.

[2]) Z. f. Elektroch. **14**, 269 (1908).

[3]) Verh. d. physik. Ges. **11**, 313 (1909). Vgl. auch Pier, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 385 (1908).

stoffperoxyds erinnert, bei dem man annahm, dass die spez. Wärme und Spaltungswärme zusammengesetzt sei, und damit Übereinstimmung mit den auf die Dichte und die Farbe gestützten Berechnungen erzielte.

Eine andere bereits bekannte Relation[1]), die die Associationskonstante mit dem Dampfdrucke verbindet, sei hier gleich angewendet. Methylalkohol lässt sich bei nicht zu kleinen Drucken in ziemlich weitem Temperaturintervall durch die einfache Formel $\Sigma c = c_1 + k_3 c_1^3$ darstellen. Nennen wir den Sättigungsdruck in Atmosphären P, so soll nahezu:

$$k_3 \, . \, P = \text{Konst.}$$

gelten. Es ist nun:

t^0	k_3[2])	P	$P \, . \, k_3$
130	1·85	8·2	15·1
160	0·92	17·1	15·7
200	0·4	39·1	16
240	0·2	78·5	16

Diese Bestätigung geht bereits erheblich über die Zuverlässigkeit von k_3 hinaus. Ob sie in andern Fällen vorhanden ist, lässt sich vorläufig noch nicht sagen. Für Essigsäure gilt die Beziehung für die Dimeriekonstante zwischen 160 und 280⁰ in nicht allzuschlechter Annäherung.

t	k_2	P	$P \, . \, k_2$
50	9000	0·074	660
92	500	0·58	290
162·5	18	3·3	59
184	8	5·5	44
200	7	7·7	54
240	3·0	16·4	49
280·4	1·5	32	48

II. Flüssigkeiten.

Die chemische Deutung der Abweichungen vom idealen Gaszustande darf voraussetzungsgemäss bei den Gasen nicht Halt machen. Sie muss vielmehr auch auf Flüssigkeiten anwendbar sein, und gerade hier lassen sich Konsequenzen ziehen, die vielleicht Aufklärung über manche Tatsachen geben können, auf deren Erklärung viel Arbeit verwendet wird.

Zunächst sieht man, dass die Anwendung der Associationstheorie auf Flüssigkeiten gleichbedeutend ist mit der Annahme, dass eine Flüssigkeit nicht, wie meistens behauptet wird, von gewissen Ausnahmen ab-

[1]) Vgl. Bose l. c.

[2]) Hier ist bei der Berechnung die Volumenkorrektur weggelassen. Relativ macht das keinen erheblichen Unterschied aus.

gesehen aus den einfachen Molekeln besteht, sondern dass eine grosse Zahl verschiedener Komplexe in ihr enthalten sind. Behalten wir alle für Gase gemachten Grundannahmen bei, wie sie auf S. 619 angeführt sind, so ergibt sich, dass bei gleicher Temperatur die Gleichgewichtskoeffizienten k für Flüssigkeit und Dampf identisch sein müssen.

Wenn nun die Flüssigkeit mit ihrem Dampfe koexistiert, so müssen zwischen den Partialkonzentrationen $c_1, c_2 \ldots$ im Dampfe und $C_1, C_2 \ldots$ in der Flüssigkeit Gleichgewichtsbeziehungen bestehen, und wird nun die Grundannahme der gegenseitigen Unabhängigkeit festgehalten, so ergibt sich, dass diese regelnden Beziehungen die Form des Henryschen Satzes haben.

Bezeichnet man diese Koeffizienten mit $\varkappa$, so folgt:

$$c_1 = \varkappa_1 . C_1, \qquad c_2 = \varkappa_2 C_2 \ldots, \qquad c_m = \varkappa_m . C_m, \tag{20}$$

und mit Hilfe der Gleichungen (3) weiter:

$$\varkappa_2 > \frac{k_2 . c_1^2}{k_2 C_2}, \qquad \varkappa_3 = \frac{k_3 c_1^3}{k_3 C_1^3}, \qquad \varkappa_m = \frac{k_m . c_1^m}{k_m C_1^m}, \tag{21}$$

so dass:
$$\varkappa_1 = \sqrt{\varkappa_2} = \sqrt[3]{\varkappa_3} \ldots \sqrt[m]{\varkappa_m} \tag{22}$$

Hiernach genügt die Kenntnis von einem $\varkappa$. Nun dürfte die Summe ΣC, die der Flüssigkeit zukommt, nicht kleiner sein, als das Σc des Dampfes. Denn die flüssige Masse kann nur zu einem sehr kleinen Teile aus dem Monomeren bestehen, weil sie viel weniger kompressibel ist, als der Dampf, es müssen also relativ hohe Konzentrationen hoher Komplexe in ihr bestehen, während beim Dampfe das nicht der Fall ist. Sind aber die hohen $\varkappa$ kleiner als eins, so muss auch $\varkappa_1 < 1$ sein.

Wir kommen also zu dem Schlusse, dass eine Flüssigkeit unter gewöhnlichen Verhältnissen als eine verdünnte Lösung des monomeren Teiles in einer grossen Masse komplexer Substanz aufzufassen ist. Dabei darf nicht etwa geschlossen werden, dass die Konzentrationen aller hohen Polymeren grösser sein müssten, als die der niedern. Denn die Masse eines hohen Komplexes kann zwar viel grösser sein, als die des monomeren Teiles, aber sein Molargewicht auch; mithin kann der Quotient beider, die Molzahl, kleiner sein als bei den niedern, also auch die Konzentration. Wäre z. B. im flüssigen Wasser ein Komplex ($1000\,H_2O$) vorhanden, so könnte seine Konzentration höchstens $\frac{1000}{18000} = 0{\cdot}055$ Mol/Liter betragen, während, wenn das Wasser zu $^3/_4$ aus diesem, zu $^1/_4$ aus dem Dekameren ($10\,H_2O$) bestände, das De-

kamere die Konzentration $\frac{250}{180} = 1{\cdot}4$, das andere $\frac{750}{18000} = 0{\cdot}042$ Mol hätte[1]). Die mittlern Komplexe werden also die höchsten Konzentrationen haben. Wir können daraus gleich den wichtigen Schluss ziehen, dass, wenn in irgend einer Flüssigkeit irgend etwas gelöst wird, mit dem sie sich chemisch umsetzen kann, die höchsten Komplexe mit nur geringer Massenwirkung zur Geltung kommen werden, also als reaktionsträge betrachtet werden können, unbeschadet der schon erwähnten notwendigen Annahme, dass die Spaltung und Vereinigung aller ihrer Komplexe untereinander sich momentan einstellt. Weiterhin ist zu schliessen, dass die Druckerhöhung, welche eine unter ihrem gesättigten Dampfe stehende Flüssigkeit bei Temperaturerhöhung erfährt, sie nicht komplexer zu machen braucht, weil die Komplexkonstanten abnehmen, und weil Druckerhöhung überhaupt durch Konzentrationszunahme, also entweder durch Volumenabnahme oder durch Erhöhung einer Molzahl kompensiert werden kann. Eine solche kann aber durch Zerfall einer mittlern Komplexart in niedere (und eventuell höhere) zustande kommen. Man denke sich, dass 3 Dekamere (10 *M*) in ein (15 *M*) und 3 (5 *M*) übergehen. Das Gleiche gilt, wenn bei konstanter Temperatur Druckerhöhung durch Pressung erzwungen wird.

Es könnte scheinen, dass die vorstehenden Überlegungen mit experimentell gut gestützten Theoremen im Widerspruch ständen, die besagen, dass flüssige Stoffe im normalen Falle als monomolar, in Ausnahmefällen bis zur zweiten oder auch dritten Stufe polymerisiert seien. Der bekannteste Satz dieser Art ist das Ramsay-Eötvössche Gesetz der molaren Oberflächenenergie. Dieser könnte als entscheidender Einwand nur gelten, wenn er eine rein thermodynamische Grundlage hätte; und diese hat er bekanntlich nicht, denn wie man ihn auch theoretisch ableiten mag, ohne eine das Molargewicht betreffende Hilfsannahme kann er nicht gewonnen werden. van 't Hoff[2]) benutzt eine ähnliche empirische Beziehung zwischen der Flüssigkeitsdichte, der Verdampfungswärme und deren Temperaturkoeffizienten; Ramsay und Shields geben eine andere Ableitung. In jedem Falle aber involviert die Anwendung der Endformel zur Berechnung von Molargrössen die van der Waalssche These, dass Flüssigkeiten, für die gewisse einfache thermisch-mechanische Beziehungen gelten (wie etwa die von van 't Hoff benutzte),

---

[1]) Diese Überlegung findet sich auch bei Sutherland.

[2]) Vorlesungen III, 68. — Es ist überdies zu beachten, dass überall Gleichheit der Molargrösse in der Oberfläche und im Innern angenommen wird.

als Dampf und als Flüssigkeit gleiche Molekeln haben. Man kann aber zu der Konstanz des Eötvösschen Koeffizienten auch kommen, wenn nur die Konzentrationsverhältnisse gleicher Komplexe in beiden Phasen sich mit der Temperatur in gleichem Masse ändern; monomer, wie man gewöhnlich annimmt, braucht keine der beiden Phasen zu sein. Die van 't Hoffsche Ableitung lässt sich dann ganz analog durchführen, wenn man die Verdampfungswärme in eine Wärmesumme auflöst.

Man kann ferner fragen, wo denn die Rolle des Binnendruckes bleibe. Darauf ist zu antworten, dass die Annahme eines Binnendruckes (ausser dem Oberflächendruck) unnötig ist, wenn man nicht eine Volumenkorrektur einführt, die an Grösse das Volumen übertrifft. Das ist z. B. bei van der Waals der Fall. In unserer Theorie treten an die Stelle der mechanischen Attraktion, des Binnendruckes, die chemischen Affinitätskoeffizienten k, und da diese nicht negative Grössen sein können, so darf das korrigierte Volumen nur positive Werte annehmen.

Mit der Annahme eines Zuges nach innen wird gewöhnlich auch die Tatsache der geringen Dehnbarkeit der flüssigen Stoffe erklärt. Abgesehen davon, dass eine gedehnte Flüssigkeit ein instabiles Ding ist und unter Kontraktion Dampf bildet, wenn ihr ein freier Raum geboten wird, oder der Zug ungleichmässig auf verschiedene Teile wirkt, lässt sich die Dehnung auch durchaus als Begleiterscheinung einer Verschiebung der Komplexverhältnisse verstehen, ebenso wie eine Kompression; und dass sie beide gering sind, beweist nur, dass die oben gemachten Ausführungen über die relativen Mengen der Komplexe in Flüssigkeiten den Tatsachen entsprechen. Wenn man aber fragt, warum denn flüssige Stoffe nicht ihren Raum zu vergrössern streben, wie Gase, so ist die Frage falsch gestellt. Jeder flüssige Stoff sucht einen möglichst grossen Raum auszufüllen, und das tut er durch Verdampfung. Deswegen kann ihn der Eintritt der Sättigung an weiterer Volumenvermehrung hindern.

Je schneller der Dampf von der Oberfläche verschwindet, etwa weggeblasen wird, desto rascher vergrössert der Stoff sein Volumen; und brachte man ihn in ein absolutes Vakuum von unendlicher Grösse, so würde er das explosiv tun.

Fragt man endlich, warum eine Flüssigkeit überhaupt sich aus dem Dampfe abscheidet, so sind verschiedene Erklärungen möglich. Sehr einfach ist die Vorstellung, dass bei zunehmender Kompression im Dampfe hochkomplexe Teile entstehen, und diese als feine Tröpfchen

gegenseitigen Kapillarwirkungen unterworfen sind[1]). Damit steht in Übereinstimmung, dass die Abscheidung von Flüssigkeit aus übersättigtem Dampfe durch Störung der gleichförmigen räumlichen Verteilung der Masse bewirkt werden kann. Solche Kapillarwirkungen entsprechen aber nicht Drucken von einigen 100 oder 1000 Atmosphären, wie sie dem Binnendrucke gewöhnlich zugeschrieben werden, und sie können also, wenn man meint, ohne das Hinzunehmen dieser in unserer Theorie nicht berücksichtigten Kraft die Tatsachen nicht erklären zu können, und deshalb die Grundannahmen von S. 619 nicht als völlig streng betrachten zu dürfen, jedenfalls nur von der Bedeutung einer kleinen Korrektur sein. In diesem Falle wäre der Unterschied zwischen unserer „chemischen" und der gewöhnlichen „physikalischen" Theorie so auszudrücken: Einerseits grosse chemische Gleichgewichtskoeffizienten und kleine Korrektur für gravitative Molekularanziehung, anderseits wesentlich Molekularanziehung (und Bewegung) und kleine oder auch grosse Korrektur für chemische Anomalie.

Die Ermittlung der Konzentrationen C in der Flüssigkeit ist natürlich zunächst mit Hilfe der Volumenverhältnisse nicht durchzuführen, weil die noch unbekannte Grösse der Volumenkorrektur von sehr erheblichem Einfluss auf die Resultate sein muss. Es wurde zwar schon gesagt, dass diese Korrektur theoretisch nicht nötig ist, wenn die Theorie nur für Gase mit zu grosser Kompressibilität gelten soll. Dagegen lassen sich zu kleine Kompressibilitäten von Gasen nicht gut ohne sie erklären; und es würde nicht zu verstehen sein, warum sich Flüssigkeiten von Gasen unterscheiden, da ja die Komplexkonstanten dieselben sind, wenn nicht ein anderer Umstand bei beiden verschieden ins Gewicht fiele. Eine Berechnung wird man am besten auf spez. Eigenschaften, vielleicht Absorptionsspektren, begründen: etwa derart, dass man die spektralen Intensitäten den Partialkonzentrationen proportional setzt. Die Vergleichung zwischen Flüssigkeit und Dampf ist dann leicht möglich; um Flüssigkeiten für sich zu behandeln, bedürfte man schwer auszuführender Bestimmungen an Flüssigkeiten unter verschiedenen Graden der Pressung. Es wird sich dann auch die Volumenkorrektur berechnen lassen.

Eine andere, auf einem ganz allgemeinen Prinzip beruhende Methode ist die, aus den Abweichungen der Mischungskurve einer Eigenschaft zweier Stoffe von einer gut begründeten theoretisch empirischen

[1]) Wir kommen hier zu der Vorstellung, dass Molekeln, besonders komplexe, Flüssigkeitströpfchen sind. Ich halte diese Vorstellung für sehr wichtig und gedenke, ihre Konsequenzen später zu behandeln.

Kurve (Mischungsregel), das Verhältnis der Molargewichte der Komponenten zu ermitteln, und wenn die eine davon in grosser Menge der andern gelöst ist, deren durch bekannte Methoden ermitteltes Molargewicht einzuführen, so dass sich das des andern Stoffes, des Lösungsmittels, ergibt [1]).

Der Unterschied der neuen Auffassung gegenüber der alten ist von der Art, wie die Chemie sich von der Mathematik unterscheidet. Er liegt darin, dass hier eine chemisch-physikalische Deutung der Konstanten gegeben wird, während dort die individuellen Eigenschaften in die Attraktionskonstante versteckt werden. Unter Vorbehaltung späterer ausführlicher Mitteilungen seien hier einige Konsequenzen, zu denen ich gekommen bin, kurz angedeutet.

Es wird sich ergeben, dass die sogenannten „normalen" Flüssigkeiten nicht monomolar, sondern hochgradig komplex, die „associierten" Flüssigkeiten dagegen weitgehend gespalten sind. Jene verändern ihre Zusammensetzung bei Temperaturveränderung wenig, die Stoffe vom Wassertypus stark. Diese sind, vermöge des Vorherrschens der niedern Komplexe [2]), also der Schwäche der „Selbstaffinität", viel mehr als jene befähigt, in Gemischen mit gewissen andern Stoffen leicht umkehrbare Reaktionen einzugehen, d. h. „lose Verbindungen" zu bilden. Die „normalen" Stoffe werden sich oft gegenseitig nur wenig beeinflussen, wesentlich dadurch, dass der eine den andern verdünnt, also ihn zwar vielleicht nötigt, sich ein wenig aufzuspalten, aber nicht die Spaltung verstärkt, dadurch, dass ausserdem noch ein Teil für gegenseitige Verbindung verbraucht wird [3]). Darum wird die Mischungsregel im zweiten Falle öfter gelten als im ersten. Man erkennt leicht die Beziehung dieser Sätze zur „chemischen" Theorie der Lösungen, speziell der jetzt wohl fast allgemein angenommenen Hydrattheorie der Elektrolytlösungen, überhaupt zur Frage von „Association" und „dissociierender Kraft".

Es wird ferner wohl möglich sein, bei den verschiedenen Stoff-

---

[1]) Einen Ansatz dieser Art habe ich bereits früher gemacht; Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 679 ff. (1903).

[2]) Die hohen Komplexe müssen gering konzentriert sein (siehe oben), sind also wesentlich reaktionsträge, nur raumerfüllende Masse. Sie treten, wenn man die Volumenkorrektur b weglässt, gewissermassen an deren Stelle, indem Gleichung (4) zu schreiben wäre:

$$\Sigma c - \Sigma \text{ hohe Glieder} = \Sigma \text{ niedere Glieder}.$$

Die Summe der hohen Glieder spielt dann, da deren Mengen und Konzentrationen wenig druckvariabel sind, die Rolle einer additiven Konstanten.

[3]) Dies soll natürlich nicht heissen, dass solche Verbindungen bei „normalen" Stoffen ausgeschlossen seien.

gruppen das Vorwiegen bestimmter Komplexarten festzustellen. Hieraus ergeben sich Beziehungen zur Valenzlehre.

Endlich bietet auch die diesem Gebiete scheinbar ganz ferne Reaktionskinetik Probleme, die sich unter dem Gesichtspunkte der neuen Auffassung von der chemischen Konstitution der Flüssigkeiten betrachten lassen. Die bekannte Analogie z. B., welche Dampfdruck und Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit zeigen, lässt sich auf eine solche zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration der Komplexe des flüssigen Lösungsmittels, besonders der monomeren, zurückführen, und nimmt man, wie oben, eine Reaktion zwischen Lösungsmittel und gelösten Reaktionskomponenten an, die dann mit dem eigentlichen Prozesse gekoppelt ist, so ist die Brücke geschlagen.

Auch der von Arrhenius eingeführte Begriff der „aktiven Molekeln" lässt sich, wie ich glaube, mit diesen Vorstellungen in Verbindung bringen.

Zusammenfassung.

Gase und Flüssigkeiten unter beliebigen Bedingungen von Druck und Temperatur lassen sich als Gemisch von miteinander in Gleichgewichtsbeziehungen stehenden polymeren Stoffen auffassen, von denen jeder sich wie ein ideales Gas verhält. Alle thermisch-mechanischen Eigenschaften lassen sich auf dieser Grundlage darstellen, ohne dass die Grundannahmen der molekularkinetischen Theorien hinzugezogen zu werden brauchen. Für Flüssigkeiten ergibt sich noch der wichtige Satz, dass sie als verdünnte Lösungen niederer Komplexe in einer grossen Masse hochkomplexer, reaktionsträger Substanz aufzufassen sind.

Leipzig, Physik.-chem. Institut,
August 1909.

Nachschrift
zu meiner Abhandlung: „Der Temperaturkoeffizient chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten. IV."

Von

Max Trautz.

(Eingegangen am 24. 11. 09.)

Während des Druckes obiger Abhandlung IV. hat Herr Sackur eine „Bemerkung[1]) zur Abhandlung von Herrn Trautz: Beitrag zur chemischen Kinetik"[2]) veröffentlicht. Aus meiner Abhandlung IV[3]), ferner aus I[4]) und III[5]) geht hervor, dass ich die Funktion $\varphi(T)$ nicht übersehen habe, dass sie vielmehr $-\frac{d\ln F}{dT}$ ist, und dass ich meine Theorie zwar der Form nach (wegen des thermodynamisch zugänglichen Gleichgewichtes) für notwendig erachte, aber für möglich halte, dass sie vielleicht nicht zureicht. Letzteres steht auch in dem von Herrn Sackur nicht zitierten Satz[6]), der auf den von ihm zitierten folgt. Beides, dass ich $\varphi(T)$ für möglich halte, es in der Grösse F früher selbst schon diskutierte, aber mangels sicher erkennbarer physikalischer Bedeutung in meiner Theorie einstweilen vernachlässige[5]), habe ich bereits am 28. Juni d. J. Herrn Sackur auf seine Anfrage brieflich mitgeteilt[7]). Insoweit also ist der Inhalt seiner Bemerkung nicht neu. Die Gleichungen (4) und (5) aber, die er aufstellt, enthalten für den von ihm betrachteten Zerfall einer Molekülart in Atome entweder in $\varphi(T)$ noch

---

[1]) Z. f. Elektroch. **15,** 865 (1909). (Eingegangen 6. Oktober.)

[2]) Z. f. Elektroch. **15,** 692 (1909).

[3]) S. 6—8 meiner Abhandlung IV.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64,** 56 (1908).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67,** 102, Anm. 1 (1909).

[6]) Z. f. Elektroch. **15,** 695, 1. Spalte, Zeile 18—23 (1909). Herr Sackur zitiert Zeile 18—20.

[7]) Herr Sackur hat, wie ich annehmen muss, die Bedeutung jener brieflichen Mitteilung vom 28. Juni nicht richtig erkannt, sonst hätte er sie, wie ich überzeugt bin, in seiner Bemerkung der Erwähnung wert erachtet.

die Molarwärme des atomaren Stoffes als $\frac{\Sigma\mu}{R}\int\left(\frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T c_v dT\right)$, dann sind sie durchsichtiger ableitbar, indem man auf $T = 0$ zurückgeht, wie ich das getan habe[1]). Oder sie enthalten die erwähnte Grösse nicht, dann sind sie nicht richtig. Denn die Zerlegung erfolgte dann so, dass die Stoffe der Gegenreaktion Einfluss haben auf die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion[2]). Herrn Sackurs Gleichungen (4) und (5) geben für Atomreaktionen den Temperaturkoeffizienten eins. Aus meinen Gleichungen folgt im allgemeinen ein gebrochener Koeffizient dafür, so dass bei absolut Null aus freien Atomen bestehende Gase gar nicht existenzfähig sind, bei den höchsten Temperaturen aber nur noch solche Gase existieren, gewiss ein einleuchtendes Resultat.

Zusammengefasst ergibt sich also, dass Herrn Sackurs Einwände, soweit richtig, schon bekannt, zum andern Teil aber unrichtig sind.

[1]) Vgl. z. B. Gl. 27, S. 304, Abh. IV.
[2]) Vgl. z. B. S. 300, Abh. IV.

Freiburg i. B., Physikalisch-chemisches Institut der Universität,
23. November 1909.

Bücherschau.

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Neue Folge des physikalisch-chemischen Centralblattes, unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von Hermann Grossmann. Leipzig, Gebrüder Bornträger; Paris, A. Schulz; London, Williams & Norgate. Monatlich ein Heft von zwei bis drei Bogen. Preis eines Bandes von etwa 25 Bogen M. 16.—.

Im Anschluss an eine vorangegangene Anzeige an dieser Stelle soll hier weiter berichtet werden, dass die bisherige Erscheinungsweise des Centralblattes in der Weise umgestaltet worden ist, welche aus der Überschrift hervorgeht. Der Gedanke ist, ein mittleres Organ zwischen dem über die Erscheinungen des Tages unmittelbar berichtenden Referierzeitschriften und den zusammenfassenden Jahresberichten zu schaffen, dergestalt, dass in kürzern Zeiträumen zusammenfassend über geschlossene Forschungsgebiete berichtet wird. So finden sich im vorliegenden ersten Heft ein Bericht von Köthner und Tiede über die Atomgewichtsforschung seit Anfang 1908, einer über Radioaktivität usw. von V. F. Hess, über Photochemie von A. Byk, Photographie von Lüppo-Cramer, Katalyse von E. Stern, anorganische Elektrochemie von K. Arndt, Metallographie von Guertler. Wie man sieht, ist es dem Herausgeber gelungen, Mitarbeiter zu gewinnen, die sich in den von ihnen vertretenen Gebieten durch selbständige Arbeit bereits bekannt gemacht haben, und so eine sachkundige Berichterstattung zu sichern. Auch liegt der Schwerpunkt der Unternehmung offenbar wieder im Gebiete der allgemeinen Chemie, denn wenn auch die organische Experimentalchemie eine Stelle für die Berichterstattung in Aussicht genommenen Gebiete erhalten hat, so ist es eben nur eine Stelle unter mehr als zwei Dutzend andern Einzelgebieten, so dass eine summarische, das Grundsätzliche in den Vordergrund stellende Art der Bearbeitung als einzig mögliche erscheint.

Bei der täglich schwieriger werdenden Arbeit, sich über die Fortschritte seiner Wissenschaft genügende Kenntnis zu verschaffen, ist jede Form der Erleichterung mit Freuden zu begrüssen. Vielleicht liesse sich das vorliegende Hilfsmittel dadurch noch zweckmässiger gestalten, dass Vorsorge getroffen würde, hernach die Berichte über dasselbe Gebiet zusammen binden zu können. Hierzu wäre nur erforderlich, jeden Bericht auf einer Seite mit unpaarer Zahl zu beginnen und nötigenfalls anderthalb leere Seiten in den Kauf zu nehmen. Bei der Wohlfeilheit des Papiers im Verhältnis zu Manuskript und Satz würde dies für den Verlag kaum ein Opfer bedeuten, und durch entsprechende doppelte Paginierung könnte man die Handhabung der spätern Einzelbände bequem genug gestalten.

Bemerkt soll noch werden, dass die bisherige Dreisprachigkeit der Berichte aufgegeben worden ist; die „Fortschritte" erscheinen ausschliesslich in deutscher Sprache. Unter Bezugnahme auf die früher mitgeteilten Aussichten für die Schaffung einer internationalen chemischen Nomenklatur neben der bereits verhandenen internationalen Sprache wäre für eine absehbare Zeit eine parallele Ausgabe der „Fortschritte" in internationaler Sprache ins Auge zu fassen. Wenn auch ein

solcher Ausblick vielen noch allzu utopisch erscheinen mag, die an das Tempo der gegenwärtigen Kulturfortschritte noch nicht ganz gewöhnt sind, so ist es doch bereits jetzt eine nicht unwichtige Sache, sich die Modalitäten einer keineswegs mehr sehr fernen Zukunft so deutlich wie möglich vor Augen zu stellen, da nur so seinerzeit das Rechte bald gefunden und ohne grobe technische Fehler ausgeführt werden kann. *W. O.*

Die Physik von H. Maser, P. Richert und A. Kühn (Hausschatz des Wissens, Abt. M. 2.—). Zwei Bände, 972 und 773 S. Mit vielen Abbildungen und Tafeln. Neudamm, J. Neumann O. J. Preis M. 18.—.

Dieses Unternehmen entspricht ungefähr dem seinerzeit vielgelesenen „Buch der Natur", d. h. es handelt sich um eine Darstellung der Physik, die in erster Linie das „Interessante", d. h. das dem Laien in das Auge Fallende bringt und im übrigen sich bemüht, den Anforderungen der strengen Wissenschaft nach Möglichkeit gerecht zu werden. Daraus ergibt sich ein gewisser blühender Stil und eine Tendenz, auf den unmittelbaren Effekt in der Darstellung hinauszuarbeiten. Indessen bleibt dies, soweit der Berichterstatter sich durch Stichproben überzeugt hat, durchaus innerhalb der durch den Zweck gezogenen Grenzen. Wenn daher auch das Buch für die Leser der Zeitschrift kein unmittelbares Interesse hat, so werden sie sich desselben doch gelegentlich erinnern können, wenn es sich darum handelt, einem strebsamen jungen Menschen ein nützliches und förderndes Geschenk zu machen. *W. O.*

Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea; deutsch mit Anmerkungen von Lüppo-Cramer. 147 S. — **Kolloidchemie und Photographie** von Lüppo-Cramer. 154 S. Dresden 1908, Th. Steinkopff. Preis M. 4.— und M. 5.—.

Das erste dieser Hefte enthält eine Übersetzung der grundlegenden Arbeiten des amerikanischen Forschers, für welche gegenwärtig natürlich ein besonderes Interesse vorliegt. Das zweite bringt zunächst eine kurze Darstellung der Kolloidchemie, sodann eine Auswahl aus den eigenen Arbeiten des Verfassers, dem bekanntlich das Verdienst zukommt, die allgemeinere Anwendung der Betrachtungen und Tatsachen der Kolloidchemie für die Erforschung der photographischen Vorgänge im weiteren Umfange durchgeführt zu haben. Es werden zahlreiche, vielfach interessante Versuche beschrieben, welche sich hauptsächlich auf das kolloide Silber selbst, sowie dessen Adsorptionsverbindungen mit den Silberhalogeniden beziehen. Wegen aller Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

W. O.

Die neueren Fortschritte auf dem Gebiete der Radioaktivität (von Anfang 1906 bis Mitte 1908) von H. Greinacher. 47 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1908. Preis M. 1.20.

Der Zweck des vorliegenden Schriftchens ist im Titel deutlich genug ausgesprochen. Da der Verfasser ausserdem einen wohlbekannten Namen in dem bearbeiteten Gebiete durch eigene Forschungen sich erworben hat, so darf man auf eine sachgemässe Darstellung rechnen. Man überzeugt sich weiterhin, dass diese Darstellung auch angenehm zu lesen ist und nicht bloss in einer bibliographischen Zusammenstellung des Materials besteht. So wird man gern das Bändchen nicht nur zum gelegentlichen Nachschlagen seiner Bibliothek einverleiben, sondern es auch durchlesen, bevor man es an seinen Ort stellt. *W. O.*

Über den Partialdruck binärer Gemische.

Von

M. A. Rosanoff und C. W. Easley[1]).

(Beitrag aus den chemischen Laboratorien der Clark University.)

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 8. 09.)

§ 1. Einleitung.

Partialdrucke binärer Gemische oder vielmehr die Zusammensetzung der Dämpfe, die von solchen Gemischen abgegeben werden, sind bisher fast ausschliesslich durch Abdestillieren einer geringen Menge von einer verhältnismässig grossen Menge des binären Gemisches untersucht worden, in der Annahme, dass das Destillat den mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Dampf darstellt.

Neuerdings ist eine neue Methode von Rosanoff, Lamb und Breithut[2]) vorgeschlagen worden, die auf mehrere mögliche Fehler bei der ältern dynamischen Methode hinweisen. Einige weitere Bemerkungen über diesen Gegenstand werden nicht überflüssig sein. Zunächst variiert die Zusammensetzung des Dampfes eines binären Gemisches mit der Methode des Heizens, und zwar viel mehr, als man annehmen sollte. So fiel es Richards und Mathews[3]) bei Anwendung innerer elektrischer Heizung viel leichter, die Bestandteile eines binären Gemisches zu trennen, als bei Anwendung der gewöhnlichen Art des Heizens von aussen durch einen Brenner. Weiterhin hat Brown[4]) hervorgehoben, dass die Zusammensetzung des Destillates in hohem Masse durch die Geschwindigkeit der Destillation beeinflusst wird, und Young[5]) gibt einige Resultate wieder, die dies in überzeugender Weise dartun. Es ist demnach klar, dass die von kochenden Gemischen ab-

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Eine neue Methode zur Messung der Partialdampfdrucke von binären Gemischen. (Vorläufige Mitteilung.) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 448 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 349 (1909).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1283 (1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 121 (1908).

[4]) Trans. Chem. Soc. **37**, 53 (1880).

[5]) Fractional Distillation (London 1903), S. 158—159.

gegebenen Dämpfe gewissermassen eine zufällige Zusammensetzung besitzen können, die keineswegs immer als die Zusammensetzung der Gasphase angesehen werden darf, welche bei der gegebenen Temperatur mit der Flüssigkeit im wahren Gleichgewicht steht. Die folgende Angabe Browns[1]) wird daher niemand überraschen: „Die Zusammensetzung der Dämpfe, die von Alkohol verschiedener Stärken abgegeben werden, ebenso wie die Siedepunkte solcher Gemische, sind von Gröning und vielen andern Beobachtern bestimmt worden. Die Abweichungen der verschiedenen, in den Werken über Alkoholometrie zu findenden Tabellen sind indessen so gross, dass ich es für einfacher hielt, die erforderlichen Versuche selbst zu machen." Natürlich gibt es keine Garantie dafür, dass Brown selbst die richtigen Gleichgewichtswerte zu finden vermochte.

Die Methode, die zur Erzielung der hier mitgeteilten Ergebnisse diente, ist frei von den den ältern Methoden anhaftenden Zweifeln. Das Prinzip der neuen Methode möge hier folgendermassen nochmals angegeben werden. Wenn ein Flüssigkeitsgemisch gekocht wird, wird es gewöhnlich eine seiner Komponenten (die zweckmässig als die flüchtigere Komponente bezeichnet werden kann), rascher verlieren, als die andere. Die Zusammensetzung des Dampfes wird sich in entsprechender Weise ändern. Soll die Zusammensetzung sowohl der Flüssigkeit wie des Dampfes konstant bleiben, so muss die flüchtigere Komponente während der Destillation allmählich in gewissem Betrage zu dem Gemisch hinzugefügt werden. Wenn das getan wird, und der erhaltene Dampf von konstanter Zusammensetzung in ein flüssiges Gemisch derselben Stoffe eingeleitet wird, so ändert sich die Temperatur der Flüssigkeit allmählich derart, dass die Partialdrucke der Bestandteile den im Dampfe herrschenden Partialdrucken resp. gleich werden. Dann werden alle Änderungen aufhören. Mit andern Worten, es wird sich dann zwischen Flüssigkeit und Dampf vollkommenes Gleichgewicht sowohl in bezug auf Temperatur, als auch in bezug auf die Partial- und Gesamtdampfdrucke eingestellt haben. Der Dampf kann dann zur Analyse in jeder beliebigen Menge kondensiert werden. Anderseits kann eine ausreichende Probe des flüssigen Gemisches entnommen und analysiert werden, und die Aufgabe der Bestimmung der Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf, die bei der fraglichen Temperatur (nämlich der niedrigsten, bei welcher der konstant zusammengesetzte Dampf bestehen kann, ohne Verdichtung zu erfahren) im Gleichgewicht stehen, ist gelöst.

[1]) Trans. Chem. Soc. **39**, 526 (1881).

Das Grundprinzip dieser Methode war von Rosanoff, Lamb und Breithut[1]) festgestellt worden, als die hier mitgeteilte Untersuchung begonnen wurde. Es blieb indessen noch übrig, das Grundprinzip zu einer praktischen Arbeitsmethode zu entwickeln, was noch vielerlei Versuche erforderte. Die Methode mit all ihren Arbeitsdetails ist unten beschrieben.

Sobald wir die neue Methode vollkommen in der Gewalt hatten, unternahmen wir es, mit ihrer Hilfe die Zusammensetzung der mit einer Anzahl typischer binärer Gemische im Gleichgewicht stehenden Dämpfe zu bestimmen. Die meisten der zum Studium ausgewählten Stoffe waren von Zawidzki isotherm untersucht worden. Die neuen Messungen dagegen wurden, nicht wie die Zawidzkischen, bei konstanter Temperatur, sondern unter dem konstanten Druck von 760 mm Quecksilber ausgeführt. In erster Linie war es wünschenswert, in dieser Weise unsere Kenntnis einiger, wohlausgewählter Stoffe zu vertiefen. Überdies versprach die Bestimmung der Zusammensetzung des Dampfes unter normalem Atmosphärendruck Resultate, die den Erscheinungen der gewöhnlichen isopiëstischen Destillation eng verwandt sein sollten. Und schliesslich waren unter konstantem äussern Druck beobachtete Gleichgewichte, deren Temperaturen demnach von Punkt zu Punkt verschieden waren, niemals näher vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet oder mit den entsprechenden isothermischen Gleichgewichten in Beziehung gesetzt worden. Die Messungen haben eine experimentelle Grundlage für die in den folgenden Abschnitten dargelegten theoretischen Betrachtungen nahegelegt und geliefert.

§ 2. **Theorie: Verallgemeinerung des Raoultschen Gesetzes.**

Wir gehen von der wohlbekannten Kirchhoffschen thermodynamischen Gleichung[2]):

$$\frac{\partial Q}{\partial y} = -RT^2 \frac{\partial \ln \frac{P_1}{p_1}}{\partial T} \tag{1}$$

aus. Hier bedeutet $\frac{\partial Q}{\partial y}$ die Verdünnungswärmen, d. h. die Wärmetönung bei Zusatz von einem Mol einer Flüssigkeit zu einer unendlichen Menge eines Gemisches, das y Mole jener Flüssigkeit (des „Lösungsmittels") und 1 Mol irgend einer andern Substanz enthält; T ist die absolute Temperatur, R die Gaskonstante, ausgedrückt in g-Kalorien.

[1]) Loc. cit.

[2]) Pogg. Ann. **103**, 200 und **104**, 615 (1858); siehe auch Nernst, Theoret. Chemie (5. Aufl., Stuttgart 1907), S. 115.

P_1 ist der Dampfdruck des Lösungsmittels in reinem Zustand und p_1 der Partialdampfdruck desselben Bestandteiles im Gemisch.

Die Zusammensetzung der in dieser Abhandlung betrachteten Gemische soll durchwegs in Molenbrüchen (bezeichnet als x und $1-x$) angegeben werden. Wenn Δy Mole des Lösungsmittels zu dem der obigen Gleichung entsprechenden Gemisch gefügt werden müssen, damit sich der Molenbruch x um den Betrag Δx ändert, so ist:

$$x + \Delta x = \frac{x + \Delta y}{1 + \Delta y},$$

oder:

$$\Delta y = \frac{\Delta x}{1 - x - \Delta x},$$

und beim Übergang zur Grenze:

$$dy = \frac{dx}{1-x}.$$

Substituieren wir diesen Wert von dy in (1), so erhalten wir die Kirchhoffsche Gleichung in der folgenden Gestalt:

$$(1-x)\frac{\partial Q}{\partial x} = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_1}{p_1},$$

oder:

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_1}{p_1} = -\frac{1-x}{RT^2} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x}. \tag{2}$$

Gleichung (2) führt unmittelbar zu einer ersten wichtigen Schlussfolgerung. Wenn nämlich $x = 1$ (d. h. bei unendlicher Verdünnung), so ist:

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_1}{p_1} = 0.$$

Das ist nichts anderes als derjenige Teil des Raoultschen Gesetzes, nach dem die relative Dampfdruckerniedrigung in unendlich verdünnten Lösungen von der Temperatur unabhängig ist, und er ist auf diese Weise als ein streng gültiges Prinzip von völlig allgemeiner Anwendbarkeit thermodynamisch begründet.

Nun kann dieses Prinzip im Falle binärer Gemische der meisten organischen Stoffe so erweitert werden, dass es nicht nur „unendlich verdünnte" Lösungen, sondern wirkliche Gemische von allen möglichen Konzentrationen umfasst.

Betrachten wir den typischen Fall von Toluol und Schwefelkohlenstoff. Linebarger[1]) hat die (beträchtliche) Wärmeabsorption gemessen, die eintritt, wenn diese Stoffe in verschiedenen Verhältnissen vermischt

[1]) Physical Review 3, 428 (1896).

werden. Linebargers Bestimmungen der Mischungswärmen Q, ausgedrückt in Gestalt einer parabolischen Funktion vierten Grades in bezug auf x (Molenbruch) führte durch Differentiation zu den folgenden Werten für die Verdünnungswärme, $(1-x)\frac{\partial Q}{\partial x}$, wie oben definiert:

x	$(1-x)\frac{\partial Q}{\partial x}$
0·3	$-53{\cdot}39$
0·5	$+1{\cdot}29$
0·8	$+23{\cdot}32$

Nehmen wir $T = 316$ (d. h. ungefähr 43°) und $R = 2$ an, so ergeben sich die folgenden Werte von $\frac{\partial}{\partial T}\ln\frac{P_1}{p_1}$ nach Gleichung (2):

x	$\frac{\partial}{\partial T}\ln\frac{P_1}{p_1}$
0·3	$+0{\cdot}00027$
0·5	$-0{\cdot}0000064$
0·8	$-0{\cdot}000117$

Auf diese Weise würde eine Temperaturänderung von 10° bei den Punkten $x = 0{\cdot}3$, $0{\cdot}5$, $0{\cdot}8$ eine Änderung des Wertes von $\ln\frac{P_1}{p_1}$ von nur 0·25, resp. 0·006 und 0·012% bewirken. Bei mässigen Temperaturänderungen, selbst bei Änderungen von 40 oder 50°, wird daher die Änderung von $\ln\frac{P_1}{p_1}$ und infolgedessen von $\frac{P_1}{p_1}$ für alle gewöhnlichen Zwecke zu vernachlässigen sein.

Es ist demnach klar, dass, während in Übereinstimmung mit dem Raoultschen Gesetz bei unendlicher Verdünnung:

$$\frac{p_1}{P_1} = x$$

unabhängig von der Temperatur, das Verhältnis $\frac{p_1}{P_1}$ im Falle aller gewöhnlichen organischen Gemische fast unabhängig von der Temperatur ist, ganz einerlei, welches die Temperatur, indem sein Wert ausschliesslich von x abhängt:

$$\frac{p_1}{P_1} = f_1(x)$$

und aus ähnlichen Gründen:

$$\frac{p_2}{P_2} = f_2(x).$$

Margules[1]) hat die folgenden Funktionen von x zur Darstellung isothermisch bestimmter Partialdrucke binärer Gemische empfohlen:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= P_1 x e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3 + \frac{\alpha_4}{4}(1-x)^4}, \\ p_2 &= P_2 (1-x) e^{\frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\beta_3}{3}x^3 + \frac{\beta_4}{4}x^4}. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

In Übereinstimmung mit dem eben dargelegten Prinzip müssen die Exponenten:

$$\frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3 + \frac{\alpha_4}{4}(1-x)^4$$

und:

$$\frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\beta_3}{3}x^3 + \frac{\beta_4}{4}x^4,$$

und daher die Koeffizienten α_2, α_3, α_4, β_2, β_3, β_4 von der Temperatur unabhängig sein. Daher sollten die Margulesschen Funktionen isopiestisch gemessene Partialdrucke ebensowohl darstellen, wie sie dies für isothermische Messungen tun.

Damit diese Ausdrücke die Duhem-Margulessche Gleichung:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln p_2} = \frac{d \ln x}{d \ln (1-x)}$$

erfüllen, müssen die folgenden Beziehungen zwischen den beiden Koeffizientengruppen bestehen:

$$\beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4; \qquad \beta_3 = -\alpha_3 - 2\alpha_4; \qquad \beta_4 = \alpha_4.$$

Margules selbst[2]) und später Zawidzki[3]) haben die Exponenten nur bis zur dritten Potenz von $(1-x)$ und x durchgeführt. Die Ergebnisse der vorliegenden Mitteilung werden zeigen, dass es notwendig (und ausreichend) ist, die vierten Potenzen mit den entsprechenden Konstanten α_4 und β_4 hinzuzufügen. Um die wirklichen Optimalwerte der enthaltenen Konstanten zu erhalten, vereinigen wir das Paar der Margulesschen Funktionen zu einer einzigen:

$$\left.\begin{aligned} \ln \frac{p_1(1-x)}{p_2 x} = \ln \frac{P_1}{P_2} + \alpha_2[(1-x) - 1/2] + \frac{\alpha_3}{2}[(1-x)^2 - 1/3] \\ + \frac{\alpha_4}{3}[(1-x)^3 - 1/4] \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

---

[1]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **104**, 1243 (1895).

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 165 (1901).

und finden dann auf Grund der Messungen die numerischen Werte der Koeffizienten einschliesslich desjenigen von $\ln \frac{P_1}{P_2}$ nach der Methode der kleinsten Quadrate. Der nach der Methode der kleinsten Quadrate gewonnene Wert von $\ln \frac{P_1}{P_2}$ ist derjenige, der annähernd der mittlern in Frage kommenden Temperatur entspricht. So ist für das Paar Schwefelkohlenstoff (Siedepunkt 46·3°) und Tetrachlorkohlenstoff (Siedepunkt 76·7°) die mittlere Siedetemperatur 61·5°. Für diese Temperatur führen die Regnaultschen Daten zu dem Wert $\ln \frac{P_1}{P_2} = +0{\cdot}948$. Anderseits findet man auf Grund der Partialdruckmessungen nach der Methode der kleinsten Quadrate den Wert $\ln \frac{P_1}{P_2} = +0{\cdot}94356$.

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten der Partialdrucke ist, wie aus den Tabellen und Figuren in den spätern Abschnitten dieser Abhandlung zu ersehen ist, fast vollkommen. Diese Übereinstimmung bezeugt die Gleichmässigkeit der nach der neuen experimentellen Methode erhaltenen Ergebnisse und bestätigt anderseits unsere theoretische Darstellung jener Resultate.

In diesem Zusammenhang sei die Tatsache hervorgehoben, dass alle in dieser Abhandlung wiedergegebenen Partialdruckkurven zuerst auf Grund unserer Berechnungen sorgfältig gezeichnet wurden, und dass erst dann unabhängig die tatsächlichen Messungsergebnisse in Form von Punkten eingezeichnet worden sind, so dass die Figuren ein getreues Bild der Übereinstimmung von Rechnung und Versuch geben.

§ 3. Einige Anwendungen.

Die oben vorgeschlagene Verallgemeinerung des Raoultschen Gesetzes wird sich im Zusammenhang mit einer Reihe theoretischer und experimenteller Probleme als nützlich erweisen. Einige solche Anwendungen erfordern eine Besprechung in der vorliegenden Abhandlung, mit Rücksicht auf ihre enge Beziehung zum Hauptthema.

I. In bezug auf die Änderung des Dampfes eines gegebenen binären Gemisches mit der Temperatur ist bisher praktisch nichts bekannt. In Roozebooms Monographie über heterogene Gleichgewichte findet sich nichts über diesen Gegenstand, ausgenommen eine kurze Bemerkung im Zusammenhang mit Browns Arbeit über Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff[1]).

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre (Braunschweig 1904), Bd. 2, Teil 1, S. 66.

Auf Grund des oben angenommenen Arbeitsprinzips:

$$\left.\begin{aligned} \frac{p_1}{p_2} &= \frac{P_1}{P_2} \cdot f(x), \\ \text{wo:} \quad f(x) &= \frac{x}{1-x} e^{\alpha_2[(1-x)-1/2] + \frac{\alpha_3}{2}[(1-x)^2 - 1/3] + \frac{\alpha_4}{3}[(1-x)^3 - 1/4]} \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Für jeden gegebenen Wert von x wird demnach die Änderung der Dampfzusammensetzung proportional der Änderung des Verhältnisses, $\frac{P_1}{P_2}$, der Dampfdrucke der Bestandteile im freien Zustande, sein. In denjenigen Fällen, in denen, innerhalb mässiger Temperaturbereiche, sich $\frac{P_1}{P_2}$ nur wenig ändert, wird sich auch die Zusammensetzung des Dampfes nur wenig ändern. Im allgemeinen wird die Verwendung unseres Prinzips im Zusammenhang mit Fragen nach der Dampfzusammensetzung um so bessere Resultate liefern, je rascher sich $\frac{P_1}{P_2}$ mit der Temperatur ändert, und je kleiner die Verdünnungswärme ist.

Nicht nur kann die Änderung der Dampfzusammensetzung qualitativ vorausgesagt werden, sondern die fast jeder beliebigen Temperatur entsprechende Zusammensetzung selbst lässt sich leicht auswerten, falls $f(x)$ für das gegebene Stoffpaar und die Dampfdruckkurven jener Substanzen in freiem Zustande bekannt sind. Die Funktion $f(x)$ kann durch Bestimmung der numerischen Werte von α_2, α_3, α_4 in Margules' Ausdruck auf Grund einiger isotherm oder isopiestisch ausgeführter Beobachtungen erhalten werden. Nach diesem Prinzip haben wir, indem wir die Werte der Konstanten aus unsern eigenen isopiestischen Messungen verwendeten, die Dampfzusammensetzungen berechnet, die den Temperaturen, bei denen Zawidzki dieselben Paare isotherm untersucht hat, entsprachen. Die in spätern Abschnitten angeführten Resultate dieser Rechnungen werden gute Übereinstimmung mit Zawidzkis tatsächlichen Beobachtungen zeigen.

Die obigen Betrachtungen geben wertvolle Anhaltspunkte in bezug auf die fraktionierte Destillation. Die Frage, bei welcher Temperatur die fraktionierte Destillation eines binären Gemisches am vorteilhaftesten auszuführen sei, lässt sich beantworten, indem man feststellt, ob der Ausdruck:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} + \alpha_2 [(1-x) - 1/2] + \frac{\alpha_3}{2} [(1-x)^2 - 1/3] + \frac{\alpha_4}{3} [(1-x)^3 - 1/4]$$

bei höhern Temperaturen (Atmosphärendruck) oder bei niedrigern Tem-

peraturen (Vakuumdestillation) einen von Null weiter entfernten Wert besitzt.

Was demnach in einem gegebenen Falle notwendig ist, ist die Kenntnis von $\frac{P_1}{P_2}$ für eine Reihe von Temperaturen und der charakteristischen Konstanten α_2, α_3, α_4.

II. Die Frage nach dem Einfluss der Temperatur auf die Lage des Maximums oder Minimums einer Gesamtdruckkurve ist der Gegenstand von viel theoretischem und wenig experimentellem Studium gewesen, mit sehr wenig Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment[1]). Die praktische Konstanz von α_2, α_3, α_4 bei variierender Temperatur beantwortet auch diese Frage nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ.

Ein Maximum oder ein Minimum tritt auf, wenn:

$$\frac{\frac{p_1}{p_2}}{\frac{x}{(1-x)}} = \frac{P_1}{P_2}\, e^{\alpha_2[(1-x)-1/2]+\frac{\alpha_3}{2}[(1-x)^2-1/3]+\frac{\alpha_4}{3}[(1-x)^3-1/4]}$$

oder:

$$\zeta = e^{\alpha_2[(1-x)-1/2]+\frac{\alpha_3}{2}[(1-x)^2-1/3]+\frac{\alpha_4}{3}[(1-x)^3-1/4]} = \frac{P_2}{P_1}. \qquad (6)$$

Wenn wir die Werte des linksseitigen Gliedes, das unten durch das Symbol ζ bezeichnet werden soll, für verschiedene Werte von x berechnen und anderseits aus Tabellen die mehrern verschiedenen Temperaturen entsprechenden Werte von $\frac{P_2}{P_1}$ ausfindig machen und die beiden Reihen von Ergebnissen vergleichen, können wir leicht sehen, ob eine Temperaturerhöhung nach Gleichung (6) eine Zu- oder eine Abnahme von x fordert.

Die tatsächliche Lage des Maximums oder Minimums bei einer gegebenen Temperatur ist durch Substitution des entsprechenden Wertes von $\frac{P_1}{P_2}$ in der Gleichung dritten Grades:

$$\ln\frac{P_1}{P_2} + \alpha_2[(1-x)-1/2] + \frac{\alpha_3}{2}[(1-x)^2-1/3] + \frac{\alpha_4}{3}[(1-x)^3-1/4] = 0 \qquad (7)$$

und Auflösen nach x leicht zu erhalten. Zum Beispiel zeigt eine Reihe von Konstanten, die aus unsern eigenen isopiestischen Messungen abgeleitet sind, im Falle des Paares Schwefelkohlenstoff—Aceton, dass bei der Temperatur von 35°, bei welcher Zawidzki die Gesamtdrucke eines Paares gemessen hat, das Maximum bei $x = 0{\cdot}6686$ zu erwarten

[1]) Wegen Literaturangaben siehe **Roozeboom**, loc. cit., S. 91 ff.

ist. Interpolation in Zawidzkis tatsächlichen Ergebnissen deutet auf den Wert $x = 0{\cdot}6680$.

II. Die Beziehung zwischen der Gestalt der Siedepunktskurve und der Dampfzusammensetzung für ein gegebenes Stoffpaar ist bisher unvollkommen verstanden worden. In der Tat ist sicher bekannt nur, dass für ein Gemisch von maximalem oder minimalem Siedepunkt die Zusammensetzung des Dampfes gleich derjenigen der flüssigen Phase ist. Da wir jetzt wissen, dass die Konstanten α_2, α_3, α_4 fast unabhängig von der Temperatur sind, können wir Siedepunktskurven auf Grund einiger weniger, entweder isotherm oder isopiestisch ausgeführten Partialbestimmungen berechnen.

Wenn wir nämlich die Konstanten für ein gegebenes Paar von Stoffen bestimmt und mit ihrer Hilfe die Partialdrucke p_1 und p_2, welche irgend einem gleichmässigen Gesamtdruck, etwa 760 mm, entsprechen, berechnet haben, erhalten wir aus den Margulesschen Funktionen [die obigen Gleichungen (3)] Werte entweder von P_1 oder P_2, die einer Anzahl von Werten von x entsprechen. Aus den Temperatur-Druckdaten für die gewählte Komponente (im freien Zustand) finden wir dann, durch Interpolation, die Temperatur, die jedem berechneten Werte von P_1 oder P_2 entspricht. Für jeden Wert von x finden wir so einen Temperaturwert, welcher als der jenem x-Wert entsprechende Siedepunkt angesehen werden kann. Wegen der unvermeidlichen Verschiedenheiten der von verschiedenen Beobachtern gereinigten und untersuchten Stoffe lassen derartige Siedepunktsberechnungen keine Resultate von sehr hoher Genauigkeit erwarten. Dennoch geben die Tabellen in spätern Abschnitten dieser Abhandlung berechnete Siedepunkte, die mit den tatsächlich beobachteten meistens innerhalb eines Bruchteiles eines Grades übereinstimmen.

§ 4. Der Apparat.

Der Apparat (Fig. 1) kann als aus sechs Teilen bestehend betrachtet werden.

1. Eine Kammer A, in welcher der Dampf von konstanter Zusammensetzung mit dem Flüssigkeitsgemisch ins Gleichgewicht kommt, und aus der ein Teil dieses Gemisches zur Analyse entnommen wird.

2. Ein Gefäss B, in dem der Dampf von konstanter Zusammensetzung erzeugt wird.

3. Ein Gefäss C, aus dem die flüchtigere Komponente in solchen Mengen nach B eingeführt wird, dass die Zusammensetzung der Flüssigkeit in B konstant erhalten bleibt.

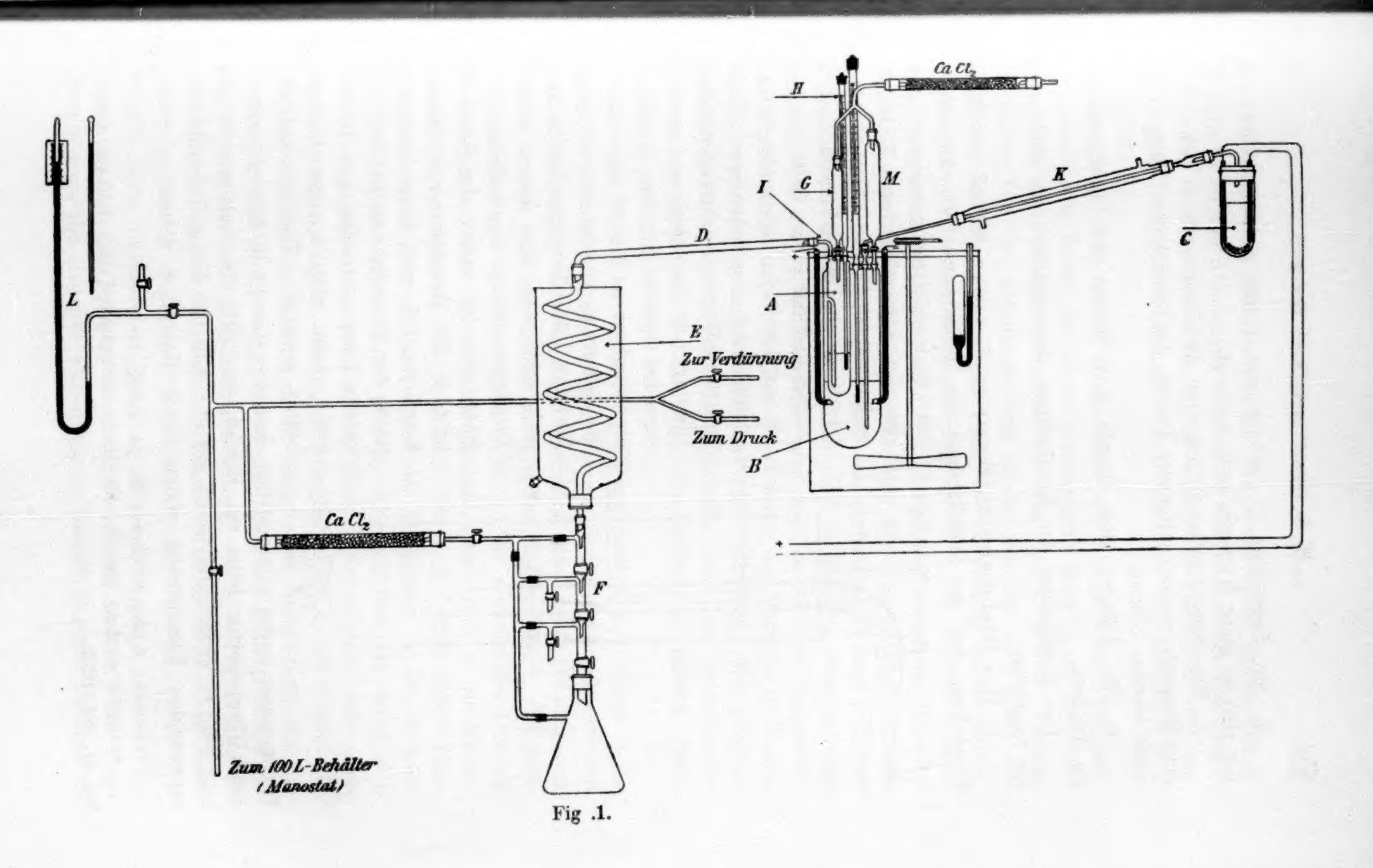

$CaCl_2$
H
G
I
M
K
C
D
A
E
Zur Verdünnung
Zum Druck
B
L
$CaCl_2$
F
Zum 100 L-Behälter
(Manostat)

Fig .1.

4. Ein Luftkühler *D*, gefolgt von einem Schlangenkühler *E*, der sich in einer Kältemischung befindet.

5. Ein Sammelgefäss *F* mit drei Abteilungen, von denen zwei zum Sammeln zweier getrennter Proben des verdichteten Dampfes benutzt werden können.

6. Ein Apparat zum Regeln und Messen des Gesamtdruckes im Apparat.

Die Einzelheiten der Konstruktion der verschiedenen Teile sind die folgenden:

1. Die Gleichgewichtskammer *A*. Diese besteht aus einem Glasgefäss, das der Siedekammer des Beckmannschen Apparates[1]) für Siedepunktsbestimmungen nach der Landsbergerschen Methode[2]) einigermassen ähnlich ist. Das Gefäss ist 18 cm lang und 2·5 cm im Durchmesser und hat in die Seite ein fast bis auf den Boden reichendes, 3 mm weites Rohr eingeschmolzen. Oben besitzt die Gleichgewichtskammer drei Öffnungen in der Gestalt von hervorragenden Glasschliffrändern, in welche hineinpassen: a. Ein 25 ccm fassender gläserner Tropftrichter *G* zum Einführen des Flüssigkeitsgemisches und, wenn nötig, zum Ändern seiner Zusammensetzung, durch Zusatz des einen oder des andern der Bestandteile. b. Ein Thermometer *H*, dessen Kugel ziemlich weit unter die Oberfläche der Flüssigkeit reicht, und das sichere Temperaturablesungen bis zu 0·01°, wenn möglich sogar bis auf 0·005° gestattet. Die verwendeten Thermometer waren so geschliffen, dass sie genau in die Ränder passten. Jedes Thermometer hatte ein Bereich von 20°; die Skala war 26 cm lang und in zwanzigstel Grade geteilt. Alle bei dieser Untersuchung verwendeten Thermometer waren durch das „U. S. Bureau of Stan-

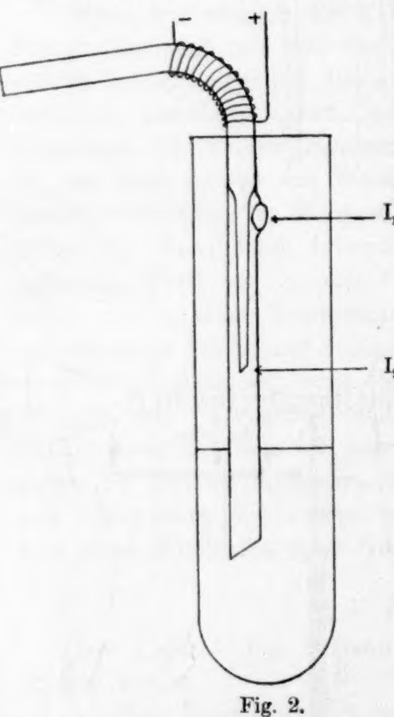


Fig. 2.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 145 (1902).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 461 (1898). Siehe auch Sakurai, Journ. Chem. Soc. **61**, 994 (1892).

dards" in Washington kalibriert worden, und es wurden die angemessenen Korrekturen an den Ablesungen angebracht. Schliesslich ein Ableitungsrohr I, das in die dritte Öffnung des Gefässes eingeschliffen und ungefähr nach Georg Kahlbaums Idee konstruiert war, wie aus Fig. 2 ersichtlich.

Der Dampf tritt bei J_1 in das Rohr ein und geht dann hinunter und nach aussen durch das innere konzentrische Rohr J_2, so dass voraussichtlich die Flüssigkeitsteilchen aus dem Dampf entfernt werden. Der untere Teil des Ableitungsrohres taucht ziemlich weit unter die Oberfläche der Flüssigkeit. Um Rückflussverdichtung zu vermeiden, ist der obere Teil des Ableitungsrohres, der über den Apparat hinausragt, von einem elektrisch geheizten Platindraht umgeben. Derselbe besass 0·1 mm Durchmesser und war über ein dünnes Blatt Asbestpapier gewunden und mit einem Brei von zerfasertem Asbest und von Natriumsilikat überdeckt. Der Strom wird so geregelt, dass in dem kurzen Teil, in dem Rückflussverdichtung möglich ist, eine Temperatur von ungefähr 125° herrscht. Die Überhitzung des Dampfes in diesem Teil des Apparates ist selbstverständlich nicht schädlich. Ein poliertes Nickelblech zwischen diesem Platinheizdraht und dem benachbarten Thermometer verhindert die Erhitzung des Stabes des letztern durch Strahlung.

2. Das äussere Gefäss *B*. Dieses besteht aus einem 6 cm weiten und 25 cm langen Glasrohr, das am Boden geschlossen ist und oben die folgenden vier Öffnungen besitzt: *a.* eine grosse Öffnung zum Halten des im vorhergehenden Paragraphen beschriebenen Gleichgewichtsgefässes mittels eines Glasschliffs. *b.* In eine zweite Öffnung ist ein Thermometer, das in jeder Hinsicht demjenigen in der Gleichgewichtskammer gleicht, eingeschliffen. Die Kugel auch dieses Thermometers taucht unter die Oberfläche der Flüssigkeit. *c.* Ein 60 ccm-Tropftrichter, der in die dritte Öffnung eingeschliffen ist, dient zum Einführen entweder des gebrauchten Flüssigkeitsgemisches oder einer der Komponenten in das Gefäss. Schliesslich dient *d*, die vierte Öffnung zur allmählichen Einführung der flüchtigeren Komponente, die notwendig ist, um die Zusammensetzung der siedenden Flüssigkeit im Gefäss und daher auch die Zusammensetzung des von der Flüssigkeit abgegebenen Dampfes konstant zu erhalten. Würde die fragliche Komponente in Gestalt von Dampf zugeführt werden, so würde mehr oder weniger davon unabsorbiert durch die Flüssigkeit gehen, und die Zusammensetzung des Dampfes würde sich dauernd ändern. Die Komponente muss die siedende Flüssigkeit in Gestalt flüssiger Tropfen er-

reichen. Um das Verdampfen der Tropfen vor Erreichung der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit zu vermeiden, wird die fragliche Komponente durch ein doppelwandiges Dewarrohr, das fast bis auf den Boden des Gefässes reicht, eingeführt. In denjenigen Fällen, in denen die Siedepunkte der beiden Komponenten voneinander weit entfernt liegen, erfüllt dieses Rohr seinen Zweck sehr gut. Es kommt aber häufig vor, dass selbst die geringe Dampfmenge, die notwendig ist, um die siedende Flüssigkeit am Aufsteigen in diesem Rohr zu hindern, verdichtet wird. Dann muss die Verdampfung durch Mässigen der Kühlung des flüchtigern Bestandteils in dem zum Gefäss *B* führenden Kühler befördert werden.

Das Gemisch im Gefäss *B* wurde durch einen 0·1 mm dicken und ungefähr 1·5 m langen Platindraht erhitzt. Da eine künstliche Rührung nicht anzubringen war, dienten die von dem elektrischen Heizdraht aufsteigenden Blasen dazu, die Bestandteile gründlich durchmischt zu erhalten. Dies ist von grosser Wichtigkeit besonders im Falle von Gemischen, deren Bestandteile sehr verschiedene Dichten besitzen und langsam ineinander diffundieren. Der Heizdraht ist durch das ganze Volumen des Flüssigkeitsgemisches gut verteilt dadurch, dass er auf eine Glasstabspirale von der Gestalt eines Kegels, dessen Spitze fast bis auf den Boden des Gefässes reicht, aufgewickelt ist. (Fig. 3.) Die Spirale ist an beiden Enden mit engen Glasröhren verbunden, die durch die Wände des Gefässes *B* hindurchgehen und mit Quecksilber gefüllt sind. Mit ihrer Hilfe kann der Platinheizdraht mit den Klemmen einer Batterie verbunden werden. Auf Grund einer ausgedehnten Erfahrung kann diese Art der elektrischen Heizung als eine überaus zweckdienliche Verbesserung gegenüber den bisher benutzten Verfahren empfohlen werden. Das oben erwähnte Dewarsche Rohr endet innerhalb der Spirale der Heizung. Die durch dieses Rohr eintretende Komponente wird auf diese Weise gewöhnlich mit ausreichender Geschwindigkeit durch die Blasen vom Heizdraht aus verteilt.

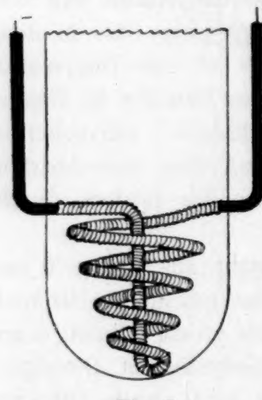


Fig. 3.

Das Gefäss *B* ist vollkommen, mit Ausnahme der Ränder am obern Teil des innern Gefässes *A*, in einen Thermostaten versenkt. Dieser wird durch einen Ostwaldschen Regulator für elektrischen Betrieb auf einer Temperatur gehalten, die ungefähr einen halben Grad über

der Siedetemperatur des in B kochenden Gemisches liegt. Die Badflüssigkeit war in den meisten Fällen ein klares Paraffinöl. Die Verwendung von Wasser hätte das Eindringen von Feuchtigkeitsspuren in die untersuchten Substanzen während des Einführens oder Entnehmens zur Folge haben können. Ein wirksamer Rührer wird durch einen Elektromotor betrieben. Die Vorderseite des Thermostaten ist mit einem grossen Glasfenster versehen, durch welches man die Vorgänge dauernd beobachten kann.

3. Das Gefäss C. In einer Anzahl von Vorversuchen wurde der flüchtigere Bestandteil nur durch einen Tropftrichter mit Hahn in das siedende Gemisch eingeführt. Dabei wurde die Notwendigkeit, mehr oder weniger von diesem Bestandteil zuzufügen, durch das Steigen oder Fallen der Temperatur in B angezeigt. Während eine solche Regulierung keineswegs unmöglich ist, erwies es sich manchmal als schwer, den Durchfluss der Flüssigkeit durch die enge Öffnung des Hahnes zu beherrschen. In gewissen Augenblicken weigerte sich die Flüssigkeit überhaupt, zu fliessen, während der Fluss zu andern Zeiten plötzlich übermässig stark wurde. Es wurde daher beschlossen, die Benutzung eines Hahnes zu vermeiden und für die erforderliche Flüssigkeit durch Destillation zu sorgen, deren Geschwindigkeit nach Belieben geregelt werden konnte. Eine Menge der flüchtigern Komponente wurde in das Gefäss C gebracht und von innen durch einen 0·1 mm dicken, 1 m langen, auf eine flache Glasrohrspirale aufgewundenen elektrischen Heizdraht erhitzt. Die Stromstärke wurde durch einen Schiebewiderstand, der sich in bequemer Erreichbarkeit des Experimentators befand, reguliert. Auf diese Weise hatte man die Zufuhr des Destillats zum siedenden Gemisch im Gefäss B jederzeit völlig in der Gewalt. Wie bereits angegeben, musste die flüchtigere Komponente in flüssiger Form zugeführt werden. Der Dampf aus dem Gefäss C wurde daher durch einen gewöhnlichen Liebigschen Kühler (K in Fig. 1) verdichtet. Die Regelmässigkeit der Zufuhr wurde überdies durch gründliche Isolation des Gefässes C erhöht.

4. Die Verdichtungsvorrichtung. Der Kondensierapparat besteht, wie bereits erwähnt, aus einem gewöhnlichen Luftkühler D (Fig. 1) und einem wirksamen Schlangenkühler aus weitem Glasrohr von 1 m Länge, der keiner eingehenden Beschreibung bedarf.

5. Die Sammelvorrichtung. Der Sammelapparat besteht aus einem Glasrohr F, das unten, mittels eines Gummistopfens mit einer Saugflasche verbunden ist, und ist so konstruiert, wie es Fig. 1 zeigt. Die Seitenrohre von F verbinden den ganzen Apparat mit dem Druck-

regulator und dem Manometer. Die drei Abteilungen von F gestatten das Sammeln aufeinander folgender Proben des kondensierten Dampfes und deren Getrennthalten voneinander, ohne den Druck in irgend einem Teil des Apparates zu ändern. Das Rohr F ist 37 cm lang, und seine beiden untern Abteilungen haben einen Fassungsraum von je ungefähr 8 ccm. Die engen Röhren innerhalb der Abteilungen verhindern das Spritzen des Destillats und die Verunreinigurg der zuletzt gesammelten Proben.

6. Der Druckapparat. Dieser besteht im wesentlichen aus zwei Teilen: einem Manometer L (Fig. 1) zur Messung des Gesamtdruckes im Apparat und einem Behälter von ungefähr 100 Liter Fassungsraum, der mit dem übrigen Apparat verbunden ist und es ermöglicht, den Gesamtdruck mit Hilfe einer Saug- und einer Gebläsepumpe fast absolut konstant zu halten. Diese letztern Hilfsmittel mussten indessen nur selten angewendet werden, wenn der gewünschte Druck einmal im Apparat hergestellt worden war.

Der 100 Liter-Behälter war in eine sehr grosse Wassermenge vollkommen versenkt und wurde in einem unterhalb des Arbeitslaboratoriums gelegenen Raum gehalten, dessen Temperatur nur geringen Schwankungen unterlag. Im Verlaufe eines Versuchs wurde niemals auch nur die mindeste Druckänderung beobachtet. Das Manometer hatte Heberform, und das Glasrohr besass einen innern Durchmesser von 0·8 cm. Das Manometer war mit 2 Hähnen versehen, von denen es der eine mit dem übrigen Apparat, der andere mit der Atmosphäre verband. Diese Hähne dienten dazu, ein Ankleben des Quecksilbers im Innern des Manometerrohres zu verhindern. Der Druck von 760 mm im Apparat war gewöhnlich von demjenigen der äussern Atmosphäre verschieden. Durch Abschliessen des Apparates und Öffnen des „Atmosphären"-Hahnes für einen Augenblick und darauffolgendes Ausschliessen der Atmosphäre und Wiederverbinden des Manometers mit dem Apparat wurde die Quecksilbersäule im Manometer aus ihrer Ruhelage geschleudert. Das Luftvolumen zwischen dem Quecksilber und dem Hahn ist verhältnismässig so klein, dass die durch das beschriebene Verfahren bewirkte Änderung im Gesamtdruck durchaus vernachlässigt werden kann. Die Höhe der Quecksilbersäule wurde abgelesen, sobald das Quecksilber nach mehrern Schwankungen seine Ruhelage erreicht hatte. Diese Operation wurde wiederholt, dann nochmals wiederholt, so dass jedesmal, wenn der Gesamtdruck zu bestimmen war, drei Ablesungen vorgenommen wurden. Die äusserste Abweichung der Ablesungen vom Mittel war in keinem Falle grösser als 0·1 mm. Alle

Verbindungsröhren des Apparates waren weit (annähernd 1 cm im Durchmesser) und gestatteten eine augenblickliche Ausgleichung des Druckes in den verschiedenen Teilen des Apparates.

Die Manometerskala war mit dem das Manometer haltenden Holzstativ fest verbunden und war in Fünftelmillimeter geteilt. Die Beobachtungen wurden mit Hilfe eines Kathetometers ausgeführt, das sich in einer bequemen Entfernung von ungefähr 2 m vom Manometer befand. Die Skala wurde durch einen Nernstschen Lampenstift beleuchtet, der sich gerade über der polierten Fläche der Glasplatte, auf welcher die Skala eingeätzt war, befand. Das Licht trat so von oben in die Glasplatte ein und wurde von den Skalenätzungen vollkommen reflektiert. Die Beleuchtung war ausgezeichnet. Der Punkt der Skala, der den gewünschten Druck von 760 mm anzeigte, wurde mit Hilfe eines Normalbarometers ermittelt.

§ 5. Die Art der Handhabung.

Ungefähr 350 ccm des Gemisches, dessen Partialdrucke bestimmt werden sollen, werden durch den Trichter *M* in das Gefäss *B* eingeführt. Eine geringe Menge eines ähnlichen Gemisches wird durch den Trichter *G* in das Gefäss *A* fliessen gelassen. Dann werden die Flüssigkeiten in *B* und *C* zum Sieden gebracht und der Druck im Apparat auf ungefähr 760 mm eingestellt. Die Destillation aus *C* wird so geregelt, dass die Zusammensetzung in *B* so konstant wie möglich bleibt. Es ist nicht schwer, die Temperatur in *B* innerhalb 0·02° konstant zu halten. Das Thermometer in *A* wird von Zeit zu Zeit beobachtet. Die Temperatur in *A* wird, je nach dem vorliegenden Fall, entweder steigen oder fallen, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Während dieses Vorganges wird das Destillat in die Saugflasche unter dem Sammelrohr *F* fliessen gelassen. Wenn schliesslich Temperaturkonstanz in *A* erreicht ist, wird eine neue Druckbeobachtung vorgenommen. Der Druck erweist sich in der Regel etwas verschieden von 760 mm. Er wird, je nach Bedarf, mit dem Gebläse oder der Saugpumpe reguliert, bis er innerhalb eines kleinen Bruchteils eines Millimeters den Wert von 760 mm annimmt. Das Thermometer in *A* bleibt noch konstant, obgleich die Temperatur infolge der kleinen Druckänderung von der früher eingestellten etwas abweicht. Nun wird der unterste Hahn des Sammelapparates geschlossen, und eine Probe sammelt sich in der untern Abteilung. Dann wird der nächst höhere Hahn geschlossen, und eine zweite Probe sammelt sich in der obern Abteilung, und schliesslich wird auch diese Abteilung durch Schliessen des obersten

Hahnes abgetrennt. Während die Proben gesammelt werden, wird die Temperatur in *A* genau beobachtet, da man sich darauf verlässt, dass die Konstanz des Thermometers *H* die Erreichung des Gleichgewichtes anzeigt. Wenn, wie das zuweilen vorkommt, während des Sammelns der Proben das Thermometer in *A* Temperaturänderungen zeigt, werden die Hähne des Sammelrohrs *F* geöffnet, die Destillate werden in die Saugflasche hinunterfliessen gelassen, und es wird ein neuer Versuch gemacht, Gleichgewichtsdestillate zu erlangen.

Nachdem zwei befriedigende Proben des Destillates aufgesammelt worden sind, wird das Sieden in den Gefässen *B* und *C* durch Abstellen der Ströme unterbrochen. Der Apparat wird vom Behälter abgetrennt, und es wird eine Probe der Flüssigkeit in *A* entnommen, indem man den Trichter *G* entfernt und annähernd 15 ccm des Gemisches in *A* mit Hilfe einer geraden, dünnwandigen Pipette heraussaugt.

Diese Pipette bestand aus einem Glasrohr von 30 cm Länge und annähernd 1 cm innerer Weite, das oben abwärts gebogen und dort mittels eines Gummischlauches an einen kleinen Gummiball befestigt war. An das untere Ende dieses Rohres war eine sehr enge, ungefähr 18 cm lange Glasröhre angeblasen, die einen genau in die Trichteröffnung des Gefässes *A* passenden Kork trug. Der weitere Teil der Pipette wurde durch eine aus Schnee und Salzsäure bestehende Kältemischung abgekühlt, die sich in einem diesen Pipetteteil umgebenden, sehr langen Glasrohr befand. Diese Vorrichtung zum Sammeln der nötigen Probe ist sehr zweckmässig, da die kochende Lösung in sehr kurzer Zeit auf fast 0° gebracht wird, und das Entweichen von Dampf aus *A* nur während der wenigen Sekunden zwischen der Entfernung des Trichters und dem Einsetzen der Pipette möglich ist. Der einfache und nicht unhandliche Apparat ist detailliert beschrieben worden, weil es offenbar sehr wichtig ist, das Gemisch in völlig unveränderter Zusammensetzung zu sammeln.

Die Probe der Flüssigkeit aus *A* wird eine kurze Zeit in der Pipette belassen, damit sich ihre Temperatur derjenigen der Kältemischung in dem umgebenden Rohr nähert. Dann werden 2 oder 3 ccm verworfen und der Rest rasch in eine kleine Flasche mit sehr gut passendem, eingeschliffenem Stopfen fliessen gelassen. Die Flasche wird in einem Thermostaten bei der Temperatur aufbewahrt, bei welcher der Brechungsindex zum Zweck der Analyse gemessen werden soll. Schliesslich lässt man die beiden in den Abteilungen des Sammelapparates *F* isolierten Proben des Destillates getrennt in zwei kleine Flaschen laufen, die mit der Probe aus *A* zusammen in den Thermostaten gesetzt werden.

Kritik der Versuchsmethode.

Abgesehen von den analytischen Fehlern, die gering sind, ist eine Fehlerquelle vorhanden, die der Methode selbst oder vielmehr dem oben beschriebenen Apparate innewohnt. Der aus dem Gefäss *B* entweichende und durch die Flüssigkeit in der Gleichgewichtskammer *A* in Blasen aufsteigende Dampf hat in letzterem Raum den Druck einer mehrere Zentimeter hohen Flüssigkeitssäule zu überwinden. Dadurch wird die Temperatur in *B* etwas höher gehalten als in *A*. Der Unterschied ist von Fall zu Fall verschieden, da er, wie das ohne weiteres einleuchtet, von der Dichte der Flüssigkeit und der Höhe der Flüssigkeitssäule in *A* abhängt. Gewöhnlich beträgt der Unterschied $^1/_2{}^0$. Die durch diesen Unterschied hervorgerufene Störung hat entfernte Ähnlichkeit mit der zuerst von Nernst und Abegg[1]) hervorgehobenen störenden Wirkung der äussern Überkaltung bei Gefrierpunktsbestimmungen. Aus Rücksicht hierauf wurde danach gestrebt, die Flüssigkeit in *A* bei allen Versuchen auf ungefähr dem gleichen Niveau zu halten. Der Fehler kann aber in den meisten Fällen nur klein sein. Es wurde zu spät bemerkt, dass diese Fehlerquelle fast vollständig hätte behoben werden können, falls das Einleiterohr des Gefässes *A* (siehe Fig. 1) so abgeschnitten worden wäre, dass es 1 cm unter der Oberfläche der Flüssigkeit endete. Wäre dies geschehen, so wäre das Gleichgewicht wahrscheinlich langsamer erreicht worden, aber die Resultate würden vollkommener sein.

Eine andere Fehlerquelle liegt in der Tatsache, dass während des Sammelns der beiden Dampfproben das Thermometer einen praktisch unveränderten Stand aufweisen kann (dadurch scheinbar vollkommenes Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf anzeigend), während in Wirklichkeit sowohl Dampf wie Flüssigkeit ihre Zusammensetzung noch merklich ändern. Dies kann leicht in Fällen von Gemischen eintreten, deren Siedepunkte mit der Zusammensetzung nur wenig veränderlich sind. Das untersuchte Gemisch bestehe z. B. aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff — Stoffe, deren Siedepunkte kaum 5° auseinander liegen. Und die Temperatur in der Gleichgewichtskammer falle oder steige während des Sammelns der Proben über ein Intervall von 0·005. Eine solche Änderung liesse sich mit einem in Zwanzigstelgrade geteilten Thermometer kaum beobachten, und doch würde sie der beträchtlichen Änderung von ungefähr 0·1 % in der Zusammensetzung des Gemisches entsprechen. In der Nähe von Maxima oder Minima von Gesamtdruck-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 681 (1894).

kurven, wo die Änderung der Temperatur mit der Zusammensetzung noch geringer ist, können die Änderungen in der Zusammensetzung, die unmerklichen Änderungen der Temperatur entsprechen, offenbar noch bedeutender sein. Es scheint kaum möglich, diesem Übelstand abzuhelfen, indessen sei bemerkt, dass in allen solchen Fällen die beiden gesonderten Proben des gesammelten Dampfes notwendigerweise in der Zusammensetzung differieren werden, wodurch angedeutet wird, dass etwas nicht stimmt. Überdies scheinen die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung, die in dieser Mitteilung vollständig wiedergegeben sind, in keinem Falle durch diese Fehlerquelle schwerer beeinträchtigt worden zu sein.

§ 6. **Die Analysiermethode.**

Die Analysen wurden nach der refraktometrischen Methode mit Hilfe eines ausgezeichneten Pulfrichschen Apparates („Neukonstruktion") ausgeführt. Die Refraktometerteile wurden durch einen Wasserstrom aus demselben Thermostaten, in dem die zu analysierenden Gemische aufbewahrt waren, auf der gewünschten konstanten Temperatur gehalten. Beim Arbeiten mit flüchtigen organischen Gemischen ist es überaus wichtig, das Verdampfen im Refraktometerzylinder zu verhindern. Zu diesem Zwecke wurde die Filzscheibe auf dem Deckel durch ein Material ersetzt, dass durch Erhitzen von Agar—Agar mit Glycerin hergestellt worden war. Nach dem Aufbringen auf den Deckel wurde die Masse mit einem Kollodiumpräparat überzogen, und dieses wurde mit Schwefelammonium behandelt, um es zu denitrieren (?) und für die Dämpfe aller gewöhnlichen organischen Flüssigkeiten undurchdringlich zu machen und ihm grössere Elastizität zu erteilen. Ein so hergestellter Überzug ist ganz elastisch und gestattet einen vollkommenen Verschluss des Refraktometerzylinders, ohne einen merklichen Druck auf ihn auszuüben. Der Deckel des Refraktometers war mit dem denselben durchsetzenden Zylinder zur Erzielung konstanter Temperatur mittels eines Gummischlauches verbunden, der sowohl auf den Deckel wie den Zylinder mit Draht fest aufgebunden war, und so war der ringförmige Raum, durch welchen Verdampfung stattfinden konnte, wirksam verschlossen. Mit dieser Anordnung war es möglich, selbst die flüchtigsten Gemische etwa fünfzehn Minuten im Refraktometer zu halten, ohne dass die geringste Änderung im Brechungsindex eintrat. Die Zeit, die dem Gemisch im Refraktometer zur Erlangung der gewünschten Temperatur gelassen wurde, betrug gewöhnlich fünf Minuten.

Die prozentische Zusammensetzung der Gemische wurde ermittelt,

indem ihre Brechungsindices mit denjenigen einer Reihe von Gemischen von bekannter Zusammensetzung und Brechung verglichen wurden. Die benutzte Interpolationsmethode war halb analytisch, halb graphisch, wie sie von Ostwald empfohlen und von Zawidzki in seiner wohlbekannten Untersuchung binärer Gemische[1]) verwendet worden ist. Wir haben eine Anzahl von Gemischen von bekannter Zusammensetzung hergestellt und deren Brechungsexponenten gemessen. Um die Zuverlässigkeit der Methode zu erhöhen, haben wir auch die von Zawidzki veröffentlichten Brechungsmessungen berücksichtigt. Wir haben dann die Zusammensetzung der Gemische berechnet, die diese Indices besitzen würden, wenn letztere der Regel der Additivität gehorchten. Diese idealen Prozentgehalte bildeten eine Reihe von Abszissen, während die „Korrektionen", die ihnen algebraisch hinzu zu addieren waren, um die wahren Prozentgehalte zu erhalten, die entsprechenden Ordinaten darstellten. So wurden Korrektionskurven für unsere verschiedenen Fälle erlangt. Die Zahlen der folgenden Tabellen zeigen von unsern Kurven in gleichen Zwischenräumen abgelesene Korrektionen. Mit Hilfe dieser Tabellen ist es leicht, die Korrektionskurven selbst wieder herzustellen. Beim praktischen Gebrauch dieser Daten berechnet man auf Grund des in dem gegebenen Falle beobachteten Brechungsexponenten und derjenigen der reinen Komponenten die molekularprozentische Zusammensetzung, die das gegebene Gemisch haben würde, wenn sein Index der Regel der Additivität folgte. Die algebraische Addition der Korrektion,

Tabelle 1.

Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Temp. 25·2°.

Der Brechungsexponent von C_6H_6 ist 1·49779, derjenige von CCl_4 ist 1·45732.

Idealer molarer Prozentgehalt an CCl_4	Korrektion
0	0
10	+ 0·15
20	+ 0·28
30	+ 0·37
40	+ 0·44
50	+ 0·48
60	+ 0·45
70	+ 0·37
80	+ 0·27
90	+ 0·14
100	0

Tabelle 2.

Schwefelkohlenstoff und Aceton.

Temp. 25·4°.

Der Brechungsindex von $(CH_3)_2CO$ ist 1·35607, derjenige von CS_2 ist 1·62309 (Dufets, für die Temp. korrigierter Wert).

Idealer molarer Prozentgehalt an CS_2	Korrektion
0	0
10	+ 4·18
20	+ 6·93
30	+ 8·60
40	+ 9·27
50	+ 9·21
60	+ 8·56
70	+ 7·22
80	+ 5·14
90	+ 2·80
100	0

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 129 (1901).

Tabelle 3.

Chloroform und Aceton. Temp. 25·4°.
Der Brechungsindex von $(CH_3)_2CO$ ist 1·35605, derjenige von $CHCl_3$ ist 1·44288.

Idealer molarer Prozentgehalt an $CHCl_3$	Korrektion
0	0
10	— 0·64
20	— 1·25
30	— 1·80
40	— 2·30
50	— 2·76
60	— 3·04
70	— 2·98
80	— 2·28
90	— 1·30
100	0

Tabelle 4.

Äthylenchlorid und Benzol. Temp. 25·2°.
Der Brechungsindex von C_6H_6 ist 1·49779, derjenige von $C_2H_4Cl_2$ ist 1·44218.

Idealer molarer Prozentgehalt an $C_2H_4Cl_2$	Korrektion
0	0
10	— 0·62
20	— 1·19
30	— 1·57
40	— 1·69
50	— 1·59
60	— 1·39
70	— 1·10
80	— 0·77
90	— 0·40
100	0

Tabelle 5.

Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Temp. 25·2°.
Der Brechungsindex von CCl_4 ist 1·45730, derjenige von CS_2 ist 1·62325.

Idealer molarer Prozentgehalt an CS_2	Korrektion
0	0
10	+ 6·60
20	+ 11·08
30	+ 13·56
40	+ 14·50
50	+ 14·20
60	+ 12·80
70	+ 10·66
80	+ 7·60
90	+ 4·04
100	0

Tabelle 6.

Essigsäure und Benzol. Temp. 25·2°.
Der Brechungsindex von C_6H_6 ist 1·49762, derjenige von $C_2H_4O_2$ ist 1·37043.

Idealer molarer Prozentgehalt an $C_2H_4O_2$	Korrektion
0	0
10	— 3·64
20	— 6·72
30	— 9·11
40	— 11·02
50	— 12·08
60	— 12·18
70	— 11·27
80	— 9·05
90	— 5·32
100	0

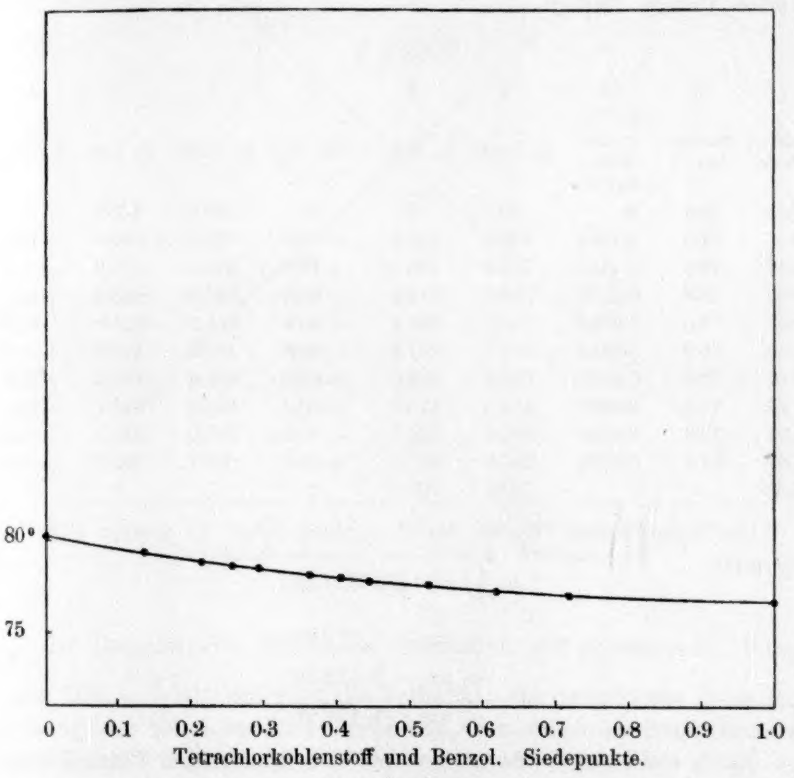
welche der Kurve nach diesem Molarprozentgehalt entspricht, gibt dann den wahren Molarprozentgehalt, und schliesslich liefert Division durch 100 den wahren „Molenbruch“ (x) des gegebenen Gemisches.

§ 7. **Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.**

Reinigung der Stoffe. Eine Probe des Kahlbaumschen Tetrachlorkohlenstoffes wurde über Kalk stehen gelassen, um Spuren von Schwefel zu entfernen. Bei der spätern Destillation ging er innerhalb weniger als 0·1° über. Eine zweite Probe wurde nur über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die beiden Proben hatten genau den gleichen Brechungsindex und die gleiche Siedetemperatur. Nachdem sich daher

die Behandlung mit Kalk als überflüssig erwiesen hatte, wurde die Hauptmenge des Tetrachlorkohlenstoffes bloss mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert, unter Verwerfung der ersten und letzten Fraktionen.

Das Kahlbaumsche thiophenfreie Benzol wurde über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die Hauptmenge der Flüssigkeit ging innerhalb weniger als 0·1° über.



Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Siedepunkte.

Fig. 4.

Numerische Ergebnisse. Tabelle 7 gibt die Resultate der Versuche und der theoretischen Berechnung. Die erste Kolonne gibt die beobachteten (korrigierten) Siedepunkte, die auch graphisch in Fig. 4 dargestellt sind. Die berechneten Siedepunkte in der zweiten Kolonne wurden mit den unten angegebenen Konstanten mit Hilfe der Gleichungen (3) erhalten. Die dritte Kolonne gibt die Zusammensetzung der siedenden Gemische in A. Die vierte und die siebente Kolonne gibt (unter p_1 und p_2 beob.) die Zusammensetzung des Dampfes, ausgedrückt durch die Partialdrucke, deren Summe natürlich durchgängig 760 mm beträgt.

Die fünfte und achte Kolonne (unter p_1 und p_2 ber.) gibt die entsprechenden Partialdrucke, die mit Hilfe der Gleichung (4) mit den beobachteten x-Werten und den unten angegebenen numerischen Konstanten berechnet worden sind. Schliesslich geben die sechste und die neunte Kolonne die prozentischen Unterschiede (bezogen auf den Gesamtdruck von 760 mm) zwischen den berechneten und beobachteten Werten von p_1, resp. p_2.

Tabelle 7.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Siedep. beob.	Siedep. ber.[1])	x, CCl_4 in der Flüssigkeit	p_1 beob.	p_1 ber.	Diff. %	p_2 beob.	p_2 ber.	Diff. %
80·23°	80·3	0	0	0	0	760·0	760·0	0
79·36	79·3	0·1364	120·2	120·0	— 0·03	639·8	640·0	+ 0·03
78·82	78·8	0·2157	183·9	184·1	+ 0·03	576·1	575·9	— 0·03
78·62	78·6	0·2573	218·7	216·6	— 0·28	541·3	543·4	+ 0·28
78·48	78·5	0·2944	244·1	245·1	+ 0·14	515·9	514·9	— 0·14
78·15	78·2	0·3634	297·7	297·1	— 0·08	462·3	462·9	+ 0·08
77·97	78·0	0·4057	330·6	328·5	— 0·28	429·4	431·5	+ 0·28
77·57	77·6	0·5269	416·8	416·9	+ 0·01	343·2	343·1	— 0·01
77·23	77·4	0·6202	485·0	484·1	— 0·12	275·0	275·9	+ 0·12
77·07	77·2	0·7223	556·9	557·2	+ 0·04	203·1	202·8	— 0·04
76·69	—	1	760·0	760·0	0	0	0	0

Die numerischen Werte der Konstanten sind in diesem Fall die folgenden:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = +0{\cdot}097291$$

$$\alpha_2 = +0{\cdot}22284$$

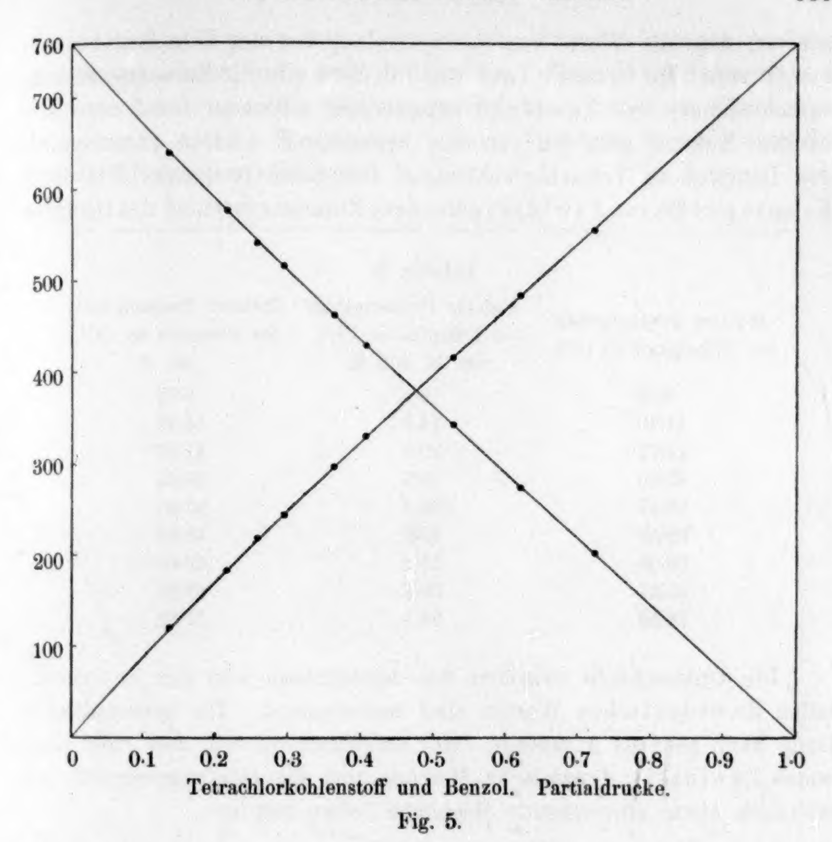
$$\alpha_3 = -0{\cdot}31950$$

$$\alpha_4 = +0{\cdot}44650.$$

Fig. 5 stellt die beobachteten und die berechneten Partialdrucke dar. Vorausgesetzt, dass die berechneten Drucke, die durch die Kurven der Fig. 5 dargestellt werden, fehlerfrei sind, zeigen die prozentischen Unterschiede der Tabelle 7, dass der wahrscheinliche Gesamtfehler der Messungen in diesem Fall 0·11 % betrug.

Die Änderung des Dampfes mit der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der Dämpfe, die von verschiedenen Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol abgegeben werden, lässt sich durch Gleichung (5) bestimmen. Da das Verhältnis

[1]) Die Siedepunkte wurden in diesem Falle auf Grund der Youngschen Dampfdruckkurve für reines Benzol (P_2) berechnet; Trans. Chem. Soc. **55**, 486 (1889).



Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Partialdrucke.

Fig. 5.

$\frac{P_1}{P_2}$ der Dampfdrucke der reinen Substanzen mit zunehmender Temperatur fällt, so folgt, dass auch das Verhältnis, das irgend einer Zusammensetzung der flüssigen Phase entspricht, mit steigender Temperatur abnehmen wird. Mit andern Worten, wenn die Temperatur steigt, wird der Dampf reicher an Benzol.

Bei der Temperatur von 49·99°, bei welcher Zawidzki den Partialdruck des in Rede stehenden Paares untersuchte, ist:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = +0{\cdot}13915.$$

Diesen Wert mit den Werten von α_2, α_3 und α_4 kombinierend, welch letztere sich auf unsere eigenen Versuche zwischen 76·7° und 80·2° gründen, haben wir mit Hilfe der Gleichung (4) die molaren Prozentgehalte (d. h. p_1 für $p_1 + p_2 = 100$) an Tetrachlorkohlenstoff des Dampfes berechnet, die bei 49·99° zu beobachten sein sollten, voraus-

gesetzt, dass die Werte von a_2, a_3 und a_4 von der Temperatur unabhängig sind. Die erste Kolonne von Tabelle 8 gibt die Zusammensetzung verschiedener, von Zawidzki untersuchter siedender Gemische. Die nächste Kolonne gibt den von uns berechneten molaren Prozentgehalt des Dampfes an Tetrachlorkohlenstoff für diese Gemische. Die dritte Kolonne gibt die von Zawidzki gefundene Zusammensetzung des Dampfes.

Tabelle 8.

Molarer Prozentgehalt der Flüssigkeit an CCl_4	Molarer Prozentgehalt des Dampfes an CCl_4, ber. R. und E.	Molarer Prozentgehalt des Dampfes an CCl_4, gef. Z.
5·07	6·4	6·82
11·70	14·3	14·57
17·72	20·9	21·26
25·25	28·9	29·22
29·47	33·2	33·65
39·59	43·3	43·85
56·00	59·0	58·60
67·37	69·6	69·26
76·58	78·1	77·83

Die Unterschiede zwischen den berechneten und den experimentellen Zawidzkischen Werten sind unbedeutend. Ihr systematischer Gang kann aber als Anzeichen dafür aufgefasst werden, dass möglicherweise Zawidzkis dynamische Methode und die hier angewendete gewöhnlich etwas abweichende Resultate liefern werden.

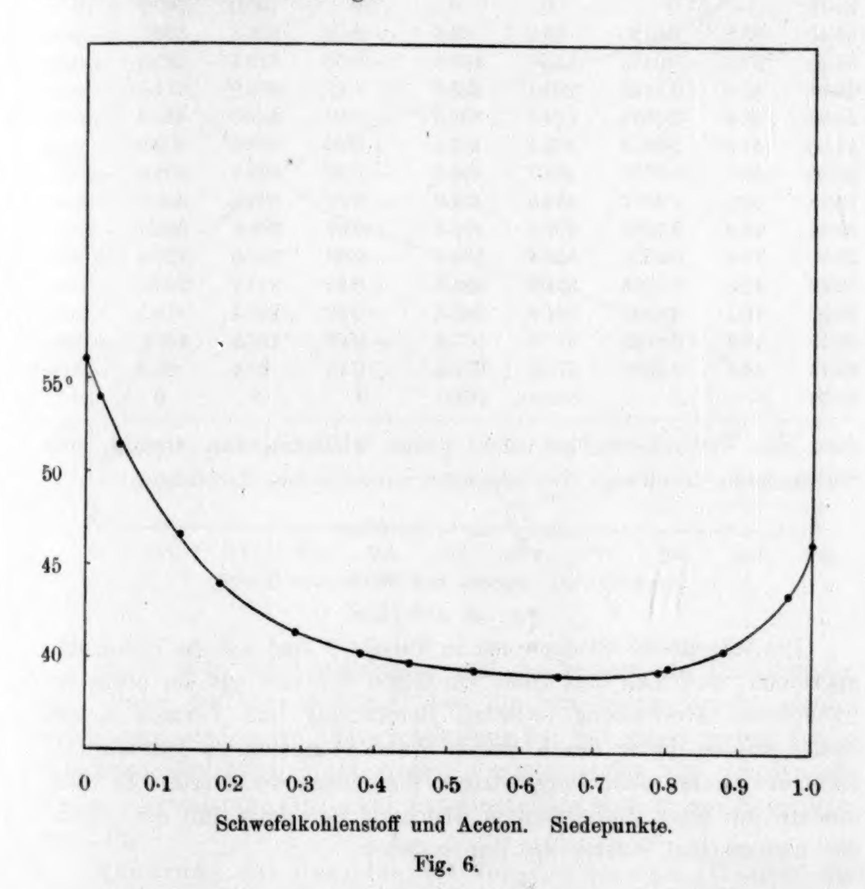
§ 8. Schwefelkohlenstoff und Aceton.

Die Reinigung der Stoffe. Ein ausgezeichneter käuflicher Schwefelkohlenstoff wurde zur weitern Reinigung mit Kalk geschüttelt, über Quecksilber stehen gelassen und dann sorgfältig getrocknet und destilliert. Die Hauptmenge des Präparates ging innerhalb 0·2° über, und die Anfangs- und Endfraktionen, die verworfen werden mussten, waren klein. Das Präparat hatte den angenehmen ätherischen Geruch von reinem Schwefelkohlenstoff.

Das Aceton wurde auf folgende Weise hergestellt. Ein gutes Handelspräparat wurde mehrere Stunden lang mit Kaliumpermanganat gekocht[1]), vom Permanganat abdestilliert, über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert, wobei nur eine grosse Mittelportion zurückbehalten wurde. Um die Reinheit des Präparates zu kontrollieren, wurde eine

[1]) Siehe Sachs und Whittaker, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 501 (1901).

Probe von Kahlbaums bestem, aus der Bisulfitverbindung hergestelltem Aceton getrocknet und nochmals destilliert. Dieses höchst zuverlässige Präparat besass dieselbe Siedetemperatur und denselben Brechungsexponenten, wie die Hauptmenge. Beide Präparate wurden zum Gebrauch miteinander vermengt.



Schwefelkohlenstoff und Aceton. Siedepunkte.

Fig. 6.

Numerische Resultate. Fig. 6 stellt die Siedepunktskurve für diesen Fall dar. Die numerischen Resultate der Versuche und der theoretischen Berechnungen sind in Tabelle 9 enthalten, in der die Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie in Tabelle 7.

Bei der Auswertung der in dieser Tabelle gegebenen Zahlen wurden zwei gesonderte Gruppen von Konstanten benutzt. Der Fall von Schwefelkohlenstoff und Aceton war der erste zu berechnende. Wir hatten noch nicht wahrgenommen, dass eine Gleichung mit drei Glie-

Tabelle 9.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Siedep. beob.	Siedep. ber. [1])	x, CS_2 in der Flüssigkeit	p_1 beob.	p_1 ber.	Diff. %	p_2 beob.	p_2 ber.	Diff. %
56·19°	—	0	0	0	0	760·0	760·0	0
54·40	55·2	0·0190	63·2	63·3	+ 0·01	696·8	696·7	— 0·01
51·40	52·6	0·0476	140·6	140·0	— 0·08	619·4	620·0	+ 0·08
46·64	46·9	0·1340	(267·1)	285·6	(+ 2·43)	(492·9)	474·4	(— 2·43)
43·98	44·6	0·1858	336·7	336·8	+ 0·01	423·3	423·2	— 0·01
41·36	41·8	0·2912	401·4	401·1	+ 0·04	358·6	358·9	+ 0·04
40·25	40·7	0·3798	436·7	434·4	— 0·30	323·3	325·6	+ 0·30
39·78	40·2	0·4477	454·5	454·0	— 0·07	305·5	306·0	+ 0·07
39·34	39·8	0·5360	475·6	476·1	+ 0·07	284·4	283·9	— 0·07
39·06	39·6	0·6530	502·4	502·2	— 0·08	257·6	257·8	+ 0·03
39·29	40·0	0·7894	536·3	539·3	+ 0·39	223·7	220·7	— 0·39
39·59	40·1	0·8023	541·8	543·5	+ 0·22	218·2	216·5	— 0·22
40·45	40·9	0·8799	577·5	577·9	+ 0·05	182·5	182·1	— 0·05
43·46	43·7	0·9683	673·4	674·6	+ 0·16	86·6	85·4	— 0·16
46·34	—	1	760·0	760·0	0	0	0	0

dern die Versuchsresultate nicht genau wiederzugeben vermag, und verwendeten durchwegs die folgenden numerischen Konstanten:

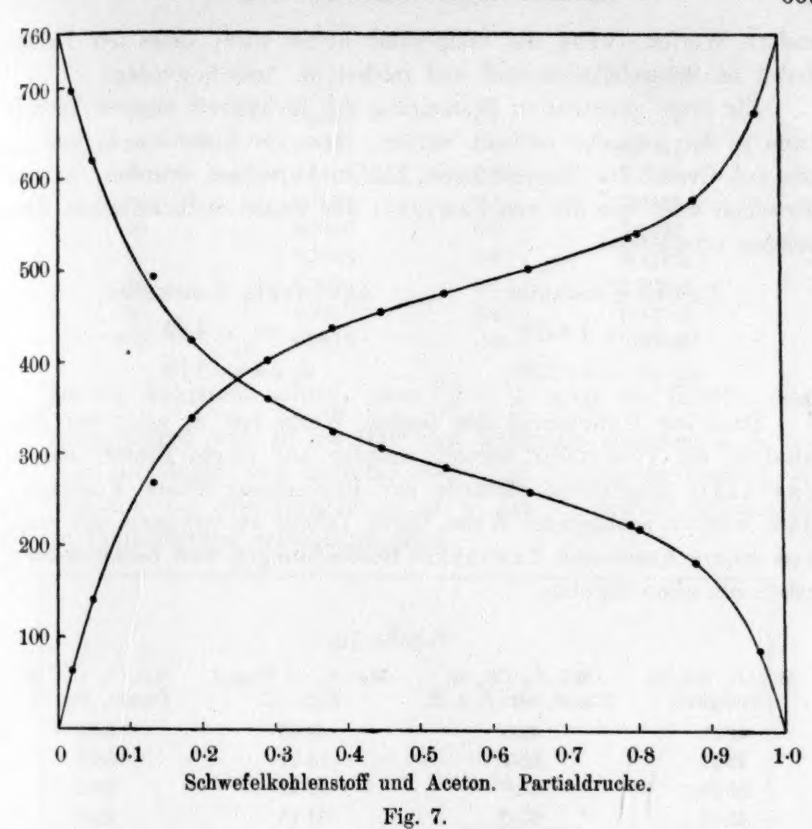
$$\ln \frac{P_1}{P_2} = +0{\cdot}36248$$
$$\alpha_2 = +4{\cdot}4426$$
$$\alpha_3 = -3{\cdot}1308$$

Die berechneten Siedepunkte in Tabelle 9 sind auf die Konstanten gegründet, und man darf keine voreiligen Schlüsse aus der etwas beträchtlichen Abweichung zwischen Berechnung und Versuch ziehen. Später wurden die in den Kolonnen 5 und 8 angeführten Partialdrucke nicht auf Grund einer viergliedrigen Gleichung, die ausgereicht hätte, sondern mit einer fünfgliedrigen Gleichung berechnet, mit den folgenden numerischen Werten der Konstanten [2]):

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = +0{\cdot}35418$$
$$\alpha_2 = +7{\cdot}3601$$
$$\alpha_3 = -22{\cdot}963$$
$$\alpha_4 = +37{\cdot}445$$
$$\alpha_5 = -20{\cdot}879$$

[1]) Die Siedepunkte wurden in diesem Falle nach Regnaults Dampfdruckkurve für reinen Schwefelkohlenstoff (P_1) berechnet. Mém. de l'Acad. **26**, 339 (1862); Landolt-Börnstein, Tabellen (3. Aufl., Berlin 1905), S. 135.

[2]) Der hohe Wert von α_5 rührt daher, dass x eine gebrochene Zahl ist.



Schwefelkohlenstoff und Aceton. Partialdrucke.

Fig. 7.

Fig. 7 stellt die beobachteten und die berechneten Partialdrucke dar. Unter der Voraussetzung, dass die berechneten Drucke absolut richtig sind, und unter Ausserachtlassung der mit einem groben Fehler behafteten Beobachtung des vierten Punktes ergibt sich in diesem Falle ein wahrscheinlicher Gesamtfehler der Messungen von $\pm 0{\cdot}12\,\%$.

Änderung des Dampfes mit der Temperatur. Während die Verdünnungswärme in diesem Falle keineswegs unbeträchtlich ist, ist die Änderung des Verhältnisses $\frac{P_1}{P_2}$ mit der Temperatur sehr rasch, und daher lässt sich unsere Theorie auf diesen Fall in der Erwartung sehr guter Resultate anwenden.

Qualitativ ist zu erwarten, dass, da das Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ mit steigender Temperatur abnimmt, auch das Verhältnis $\frac{p_1}{p_2}$ abnehmen wird. Mit

andern Worten, wenn die Temperatur höher wird, muss der Dampf ärmer an Schwefelkohlenstoff und reicher an Aceton werden.

Die erste quantitative Bestätigung der Richtigkeit unserer Theorie kann in der Tatsache erblickt werden, dass die Konstante α_2 und α_3, die auf Grund der isopiestischen Zahlen berechnet wurden, nahezu dieselben sind, wie die von Zawidzki aus seinen isothermischen Messungen erhaltenen:

Unsere Konstanten:	Zawidzkis Konstanten:
$\alpha_2 = +4{\cdot}4426$	$\alpha_2 = +4{\cdot}82$
$\alpha_3 = -3{\cdot}1308$	$\alpha_3 = -3{\cdot}12$

Dass der Unterschied der beiden Werte von α_2 nicht auf dem Einfluss der Temperatur beruht, sondern auf einem Fehler, der in Zawidzkis graphischer Methode zur Bestimmung seiner Konstanten liegt, wird in schlagender Weise durch Tabelle 10 bewiesen, die zeigt, dass unsere Konstanten Zawidzkis Beobachtungen weit besser wiedergeben als seine eigenen.

Tabelle 10.

Mol.-% CS_2 in Flüssigkeit	Mol.-% CS_2 in Dampf, ber. *R.* u. *E.*	Mol.-% in Dampf, beob. *Z.*	Mol.-% CS_2 in Dampf, ber. *Z.*
18·57	45·0	46·66	48·5
28·15	53·7	54·27	56·7
35·26	57·8	57·77	60·1
45·02	61·5	61·18	62·7
57·16	64·6	64·37	64·4
67·13	66·9	66·81	65·7
72·08	68·3	68·31	66·6
82·80	72·4	72·07	70·3
92·16	81·8	80·09	78·2

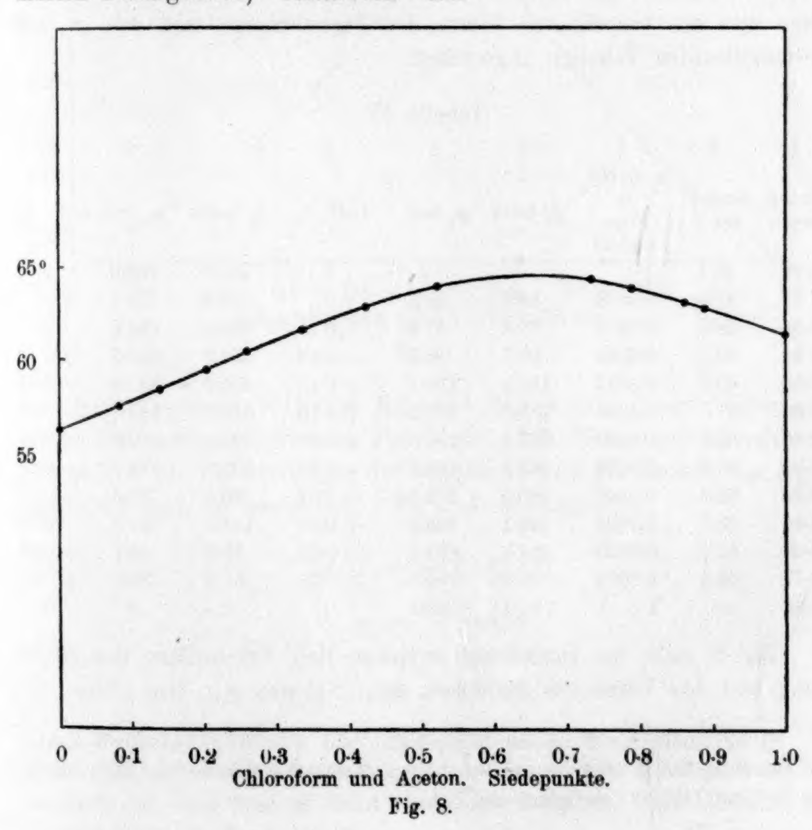
Die Unterschiede zwischen unsern Berechnungen und Zawidzkis Versuchen an den beiden Enden, ist, wie bereits bemerkt, darauf zurückzuführen, dass eine Gleichung mit drei Gliedern die Versuchsergebnisse nicht genau wiederzugeben vermag.

Temperatur und maximale Dampfdrucke. Gleichung (6) gestattet die Voraussage des Temperatureinflusses auf die Lage des Maximums der Dampfdruckkurve. Tabelle 11 gibt einerseits die Werte des Verhältnisses $\frac{P_2}{P_1}$, die nach Regnaults Messungen verschiedenen Temperaturen entsprechen. Anderseits gibt sie eine Anzahl von Werten ζ [siehe Gleichung (6)], die einer Anzahl von Werten von x entsprechen.

Tabelle 11.

Temp.	$\frac{P_2}{P_1}$	x	ζ
20°	0·6027	0·1	2·8034
30	0·6465	0·2	2·3461
40	0·6804	0·3	1·9028
50	0·7034	0·4	1·4956
60	0·7389	0·5	1·1393
70	0·7663	0·6	0·84124
80	0·7926	0·7	0·60195
90	0·8177	0·8	0·41745
100	0·8412	0·9	0·30065

Da ein Maximum auftritt, wenn $\frac{P_2}{P_1} = \zeta$, zeigt die Tabelle, dass bei Temperaturen von 20 bis 100° das Maximum zwischen $x = 0{\cdot}6$ und $x = 0{\cdot}7$ liegen und sich bei steigender Temperatur langsam in der Richtung der abnehmenden x (d. h. der an Schwefelkohlenstoff ärmern Flüssigkeiten) verschieben wird.



Chloroform und Aceton. Siedepunkte.

Fig. 8.

Quantitativ liegt das Minimum der von uns bestimmten Siedepunktskurve, nach graphischer Interpolation, bei $x = 0{\cdot}6650$. Bei der niedrigen Temperatur, bei der Zawidzki arbeitet, sagt Gleichung (6) voraus, dass der maximale Dampfdruck einem etwas grössern Wert von x entsprechen muss. Gleichung (7) fordert, dass das Maximum bei $x = 0{\cdot}6686$ liegen soll; und in der Tat zeigt die Interpolation aus Zawidzkis Resultaten, dass das Maximum bei $x = 0{\cdot}6680$ liegt.

§ 9. Chloroform und Aceton.

Reinigung der Substanzen. Kahlbaumsches Chloroform wurde mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Kalilauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Die grosse Mittelfraktion, die innerhalb 0·3° überging, wurde zum Gebrauch aufbewahrt. Die Reinigung des Acetons ist in § 8 beschrieben worden.

Numerische Ergebnisse. Fig. 8 und die erste Kolonne in Tabelle 12 geben die beobachteten Siedepunkte wieder. Die beobachteten und die berechneten Werte der Partialdrucke sind wie in den vorhergehenden Tabellen angeordnet.

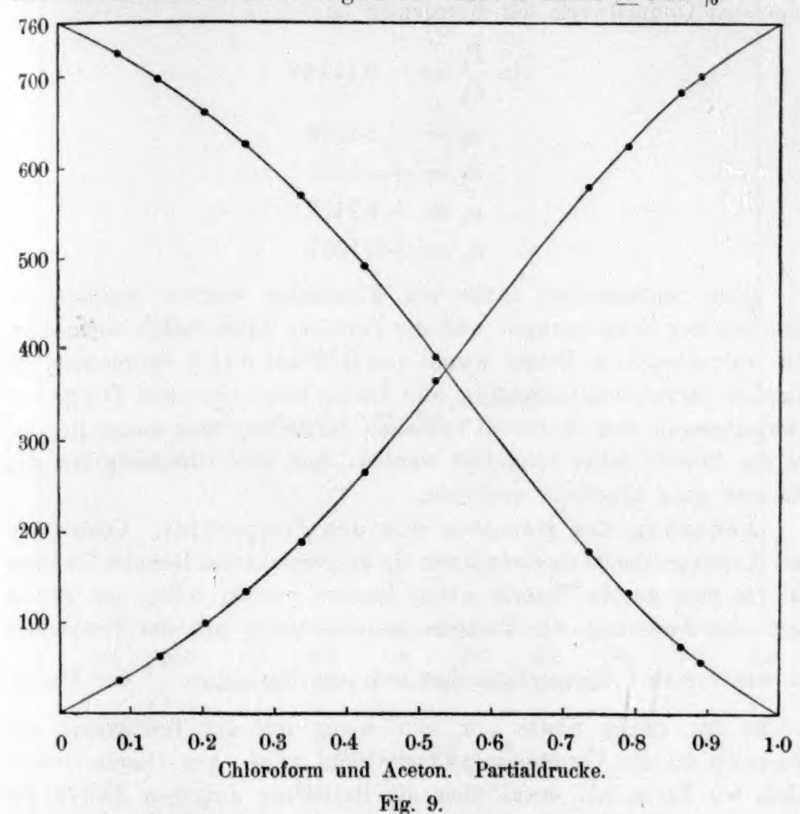
Tabelle 12.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Siedep. beob.	Siedep. ber.[1]	x, $CHCl_3$ in Flüssigkeit	p_1 beob.	p_1 ber.	Diff. %	p_2 beob.	p_2 ber.	Diff. %
56·20°	56·1	0	0	0	0	760·0	760·0	0
57·49	57·4	0·0855	36·3	36·3	±0	723·7	723·7	±0
58·34	58·3	0·1410	63·4	63·4	±0	696·6	696·6	±0
59·44	59·3	0·2045	99·7	98·8	— 0·12	660·3	661·2	+ 0·12
60·42	60·3	0·2612	134·1	135·1	+ 0·13	625·9	624·9	— 0·13
61·60	61·5	0·3367	189·6	191·0	+ 0·18	570·4	569·0	— 0·18
62·84	62·7	0·4250	267·4	267·5	+ 0·01	492·6	492·5	— 0·01
63·91	63·8	0·5229	367·1	364·2	— 0·38	392·9	395·8	+ 0·38
64·36	63·9	0·7340	580·0	579·5	— 0·07	180·0	180·6	+ 0·07
63·84	63·5	0·7892	626·1	628·3	+ 0·29	133·9	131·7	— 0·29
63·08	62·7	0·8625	684·7	684·3	— 0·05	75·3	75·7	+ 0·05
62·77	62·3	0·8892	702·2	702·0	— 0·03	57·8	58·0	+ 0·03
61·32	—	1	760·0	760·0	0	0	0	0

Fig. 9 stellt die Beziehung zwischen den Ergebnissen der Rechnung und des Versuches graphisch dar. Nehmen wir, wie früher, die

[1]) Berechnet durch lineare Interpolation aus den Regnaultschen Zahlen für den Dampfdruck (P_2) von reinem Aceton, nämlich 602·86 mm bei 50°, 860·48 bei 60° und 1139·38 (korrigiert) bei 70°.

berechneten Resultate als fehlerfrei an, so war der wahrscheinliche Gesamtfehler der Messungen in diesem Falle $\pm 0{\cdot}12\,\%$.



Chloroform und Aceton. Partialdrucke.

Fig. 9.

Herr Professor William Edward Story von dieser Universität ist so liebenswürdig gewesen, die numerischen Werte der Konstanten, auf welche die Berechnungen der Tabelle 12 und die Kurven der Fig. 9 gegründet sind, zu bestimmen. Es sind die folgenden:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = -0{\cdot}14773$$

$$\alpha_2 = -1{\cdot}6860$$

$$\alpha_3 = -0{\cdot}26970$$

$$\alpha_4 = +1{\cdot}7022.$$

Um den Gedanken, dass eine Gleichung mit vier Gliedern die Messungen der Partialdrucke mit ausreichender Genauigkeit darzustellen imstande ist, und dass es nicht einer Gleichung mit fünf Gliedern be-

darf, zu prüfen, unternahm es Professor Story, die numerischen Konstanten einer fünfgliedrigen Gleichung zu bestimmen. Er gab uns die folgenden Optimalwerte der Konstanten an:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = -0{\cdot}14462$$

$$\alpha_2 = -2{\cdot}1569$$

$$\alpha_3 = +3{\cdot}3480$$

$$\alpha_4 = -6{\cdot}2122$$

$$\alpha_5 = +5{\cdot}1637.$$

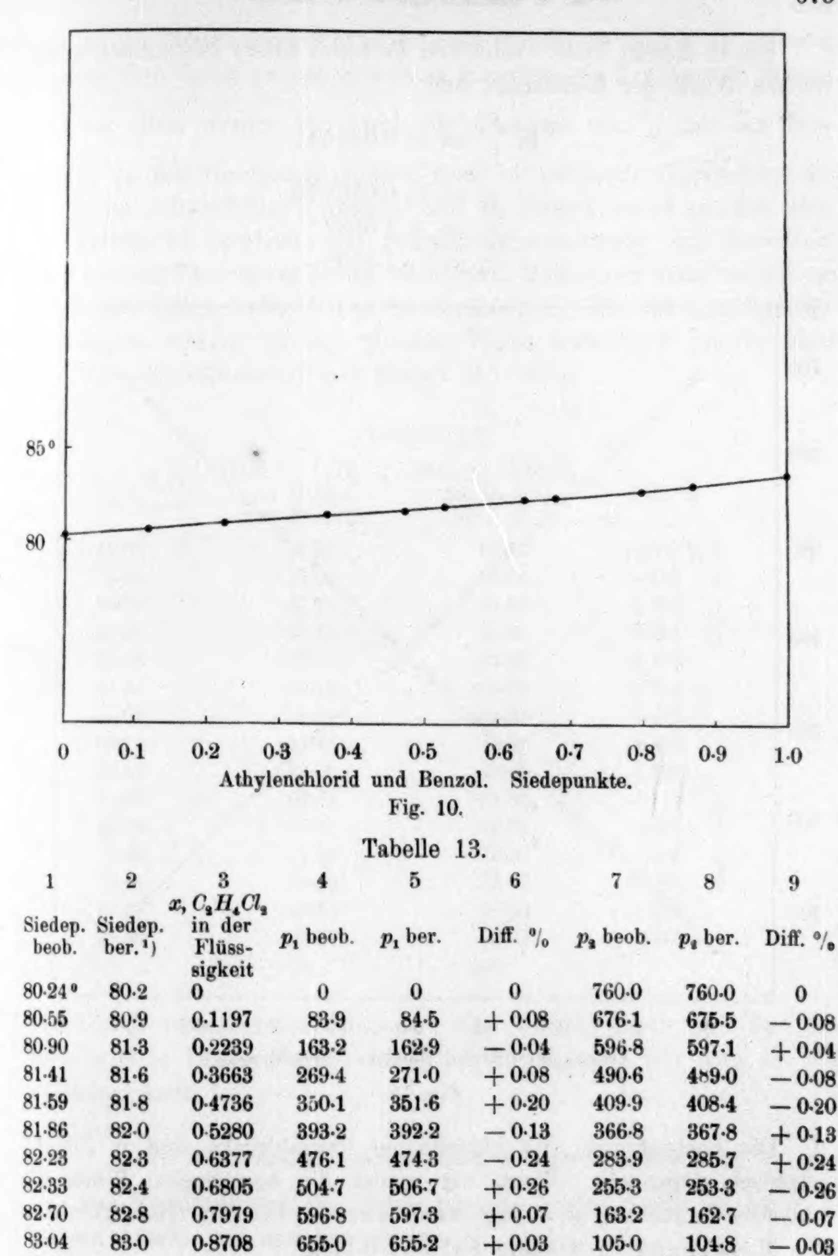
Diese umfassendere Reihe von Konstanten brachte indessen die Resultate der Berechnungen und der Versuche kaum näher aneinander. Der wahrscheinliche Fehler wurde von 0·12 auf 0·11 % vermindert. Im Hinblick darauf, dass Chloroform und Aceton einen typischen Fall grosser Abweichungen vom additiven Verhalten darstellen, kann dieses Resultat als ein Beweis dafür betrachtet werden, dass eine Gleichung mit vier Gliedern ganz allgemein ausreicht.

Änderung des Dampfes mit der Temperatur. Chloroform- und Acetongemische repräsentieren ein ausgezeichnetes Beispiel für einen Fall, in dem unsere Theorie nicht benutzt werden sollte, um Fragen nach der Änderung der Dampfzusammensetzung mit der Temperatur zu beantworten. Einerseits ändert sich das Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ der Dampfdrucke der reinen Stoffe nur sehr wenig mit der Temperatur, und anderseits ist die Verdünnungswärme recht gross. Aus diesem Grunde sehen wir davon ab, etwas über die Beziehung zwischen Zawidzkis und unsern Resultaten und über den Einfluss der Temperatur auf die Lage des Minimums der Gesamtdruckkurve auszusagen.

§ 10. Äthylenchlorid und Benzol.

Reinigung der Substanzen. Das Kahlbaumsche Äthylenchlorid wurde durch Waschen mit Kalilauge und mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Destillieren gereinigt. Die zu den Messungen benutzte Fraktion ging innerhalb 0·3° über. Die Reinigung des Benzols ist in § 7 erwähnt worden.

Numerische Resultate. Tabelle 13 gibt das Ergebnis der Versuche und der theoretischen Berechnung wie früher wieder. Die prozentischen Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Werten sind natürlich wieder auf den Gesamtdruck von 760 mm bezogen.



Äthylenchlorid und Benzol. Siedepunkte.
Fig. 10.

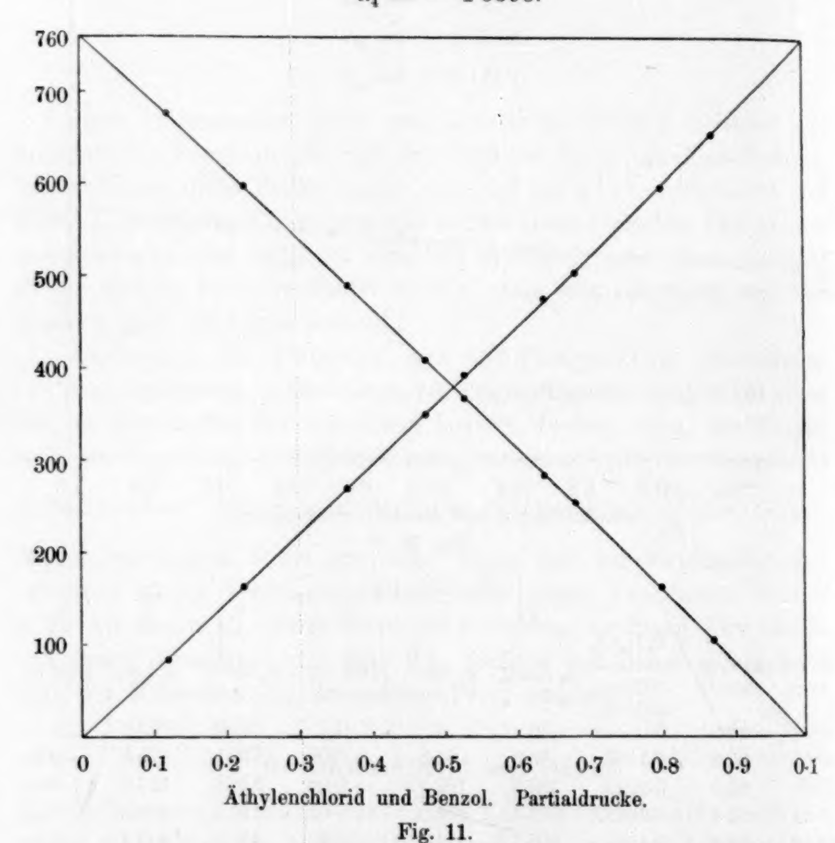
Tabelle 13.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Siedep. beob.	Siedep. ber.[1]	x, $C_2H_4Cl_2$ in der Flüssigkeit	p_1 beob.	p_1 ber.	Diff. %	p_2 beob.	p_2 ber.	Diff. %
80·24°	80·2	0	0	0	0	760·0	760·0	0
80·55	80·9	0·1197	83·9	84·5	+ 0·08	676·1	675·5	— 0·08
80·90	81·3	0·2239	163·2	162·9	— 0·04	596·8	597·1	+ 0·04
81·41	81·6	0·3663	269·4	271·0	+ 0·08	490·6	489·0	— 0·08
81·59	81·8	0·4736	350·1	351·6	+ 0·20	409·9	408·4	— 0·20
81·86	82·0	0·5280	393·2	392·2	— 0·13	366·8	367·8	+ 0·13
82·23	82·3	0·6377	476·1	474·3	— 0·24	283·9	285·7	+ 0·24
82·33	82·4	0·6805	504·7	506·7	+ 0·26	255·3	253·3	— 0·26
82·70	82·8	0·7979	596·8	597·3	+ 0·07	163·2	162·7	— 0·07
83·04	83·0	0·8708	655·0	655·2	+ 0·03	105·0	104·8	— 0·03
83·66	—	1	760·0	760·0	0	0	0	0

[1]) Berechnet durch lineare Interpolation aus Ramsay und Youngs Zahlen für Benzol. Castell-Evans, Physico-chemical tables V 1 (London 1902) S. 507.

Die in diesem Falle wieder von Professor **Story** bestimmten numerischen Werte der Konstanten sind:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = -0{\cdot}068541$$
$$\alpha_2 = -0{\cdot}066679$$
$$\alpha_3 = +1{\cdot}0587$$
$$\alpha_4 = -1{\cdot}5598.$$



Äthylenchlorid und Benzol. Partialdrucke.

Fig. 11.

Die beobachteten und berechneten Partialdrucke sind in Fig. 11 graphisch dargestellt. Wenn wir wieder die berechneten Werte als fehlerfrei betrachten, so beträgt der wahrscheinliche Gesamtfehler der Messungen in diesem Falle $\pm 0{\cdot}11\%$.

Die Änderung des Dampfes mit der Temperatur. Das Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ nimmt nicht unbeträchtlich mit der Temperatur zu, und ander-

seits ist die Verdünnungswärme in diesem Falle überaus klein. Unsere Theorie wird daher voraussichtlich zu zuverlässigen Ergebnissen führen. Und vor allem werden wir durch die Zunahme von $\frac{P_1}{P_2}$ mit der Temperatur zu der Voraussage geführt, dass mit steigender Temperatur der Dampf an Äthylenchlorid reicher und an Benzol ärmer werden wird.

Tabelle 14 vergleicht die Dampfzusammensetzung, die Zawidzki nach unserer Theorie bei seinen isothermen Messungen hätte beobachten sollen mit seinen tatsächlichen Beobachtungen. Die theoretischen Berechnungen wurden in der gleichen Weise ausgeführt wie im Falle von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol (§ 7 oben).

Tabelle 14.

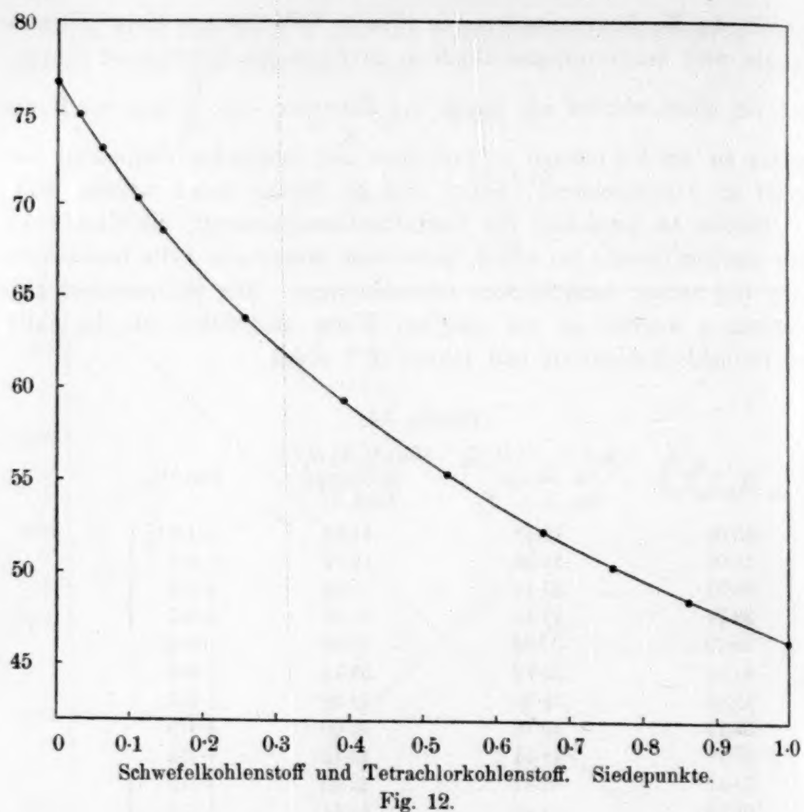
Mol.-% $C_2H_4Cl_2$ in d. Flüssigkeit	Mol.-% $C_2H_4Cl_2$ im Dampf, ber. *R.* u. *E.*	Mol.-% $C_2H_4Cl_2$ im Dampf, beob. *Z.*	Diff. %
15·00	13·38	11·52	+ 1·9 % }
15·00	13·38	12·72	+ 0·7 }
29·27	27·15	26·38	+ 0·8 }
29·27	27·15	27·06	+ 0·1 }
29·79	27·66	27·22	+ 0·4
41·56	39·12	38·72	+ 0·4
41·65	39·20	38·90	+ 0·3
52·15	49·48	49·00	+ 0·5
52·34	49·65	49·42	+ 0·2
65·66	62·87	62·66	+ 0·2 }
65·66	62·87	62·61	+ 0·3 }
75·42	72·90	72·96	− 0·1 }
75·42	72·90	73·07	− 0·2 }
92·06	90·95	91·00	− 0·1
91·89	90·76	90·72	± 0·0
100	100	100	0

Die Übereinstimmung zwischen den Berechnungen und den experimentellen Zahlen Zawidzkis ist wieder so gut, wie man sie nur wünschen kann.

§ 11. **Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.**

Das Verfahren bei der Reinigung der beiden Stoffe ist bereit in frühern Abschnitten erwähnt worden.

Numerische Resultate. Tabelle 15 gibt, wie früher, die Resultate der Versuche und der theoretischen Berechnungen.



Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Siedepunkte.
Fig. 12.

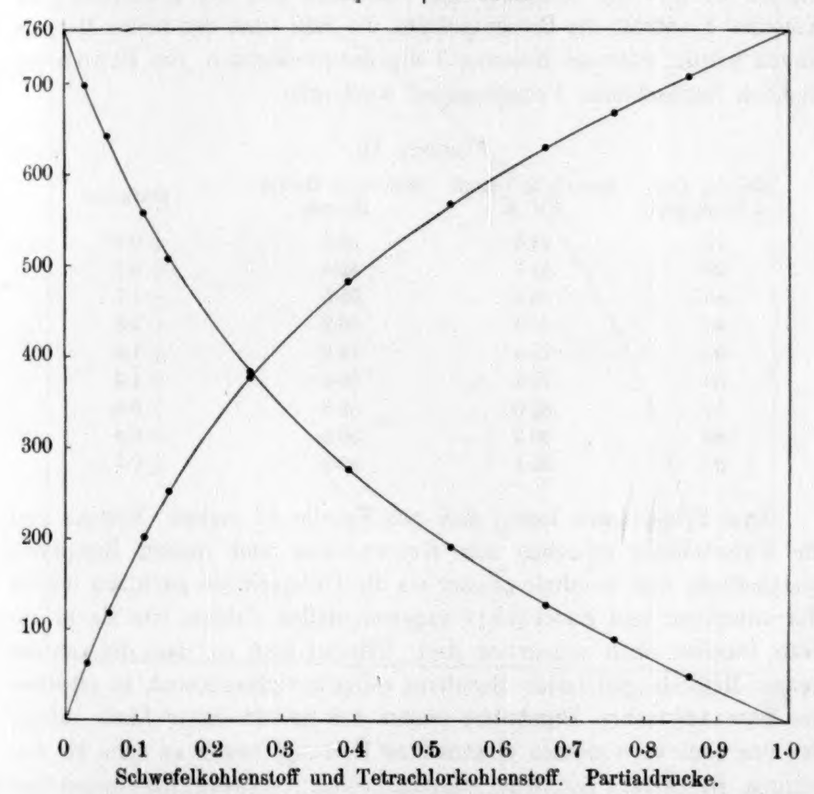
Tabelle 15.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Siedep. beob.	Siedep. ber.[1])	x, CS_2 in der Flüssigkeit	p beob.	p ber.	Diff. %	p beob.	p ber.	Diff. %
76·69°	—	0	0	0	0	760·0	760·0	0
74·89	76·1	0·0296	62·5	62·9	+ 0·05	697·5	697·1	— 0·05
73·09	74·0	0·0615	(118·1)	122·9	(+ 0·63)	(641·9)	637·1	(— 0·63)
70·31	71·2	0·1106	202·2	202·4	+ 0·03	557·8	557·6	— 0·03
68·55	69·5	0·1435	(252·9)	248·4	(— 0·59)	(507·1)	511·6	(+ 0·59)
63·78	64·0	0·2585	376·4	377·4	+ 0·13	383·6	382·6	— 0·13
59·32	59·4	0·3908	481·8	483·4	+ 0·21	278·2	276·6	— 0·21
55·33	55·1	0·5318	567·7	567·5	— 0·03	192·3	192·5	+ 0·03
52·25	52·2	0·6630	630·0	629·5	— 0·07	130·0	130·5	+ 0·07
50·35	50·4	0·7574	667·4	668·9	+ 0·20	92·6	91·1	— 0·20
48·52 (?)	48·6	0·8604	708·0	708·3	+ 0·04	52·0	51·7	— 0·04
46·34	46·0	1	760·0	760·0	0	0	0	0

[1]) Berechnet auf Grund der Druck-Temperaturdaten für reinen Schwefelkohlenstoff.

Die numerischen Werte der Konstanten, auf welche sich die berechneten Werte der Tabelle 15 gründen, sind die folgenden:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = + 0{\cdot}94356,$$
$$\alpha_2 = + 0{\cdot}69682,$$
$$\alpha_3 = - 0{\cdot}90708,$$
$$\alpha_4 = + 0{\cdot}40993.$$



Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Partialdrucke.

Fig. 13.

Fig. 13 gibt ein Bild von der ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch. Nehmen wir wieder an, dass die berechneten Kurven die wahren Werte der Partialdrucke angeben, so beträgt der wahrscheinliche Gesamtfehler der Messungen hier $\pm 0{\cdot}20\,\%$. Lässt man die beiden offenbar fehlerhaften Beobachtungen ausser acht, so beläuft sich der wahrscheinliche Gesamtfehler in diesem Falle auf nur $\pm 0{\cdot}09\,\%$.

Vergleich mit den Resultaten Browns. Der vorliegende Fall gewährt eine Gelegenheit, die nach der neuen Methode erhaltenen Resultate mit denjenigen von Brown[1]) zu vergleichen, der die übliche dynamische Methode mit äusserlicher Heizung verwendete. Da sowohl Brown wie wir die Messungen bei normalem Atmosphärendruck ausführten, konnte unser Wert von $\ln \frac{P_1}{P_2}$ unverändert benutzt werden. Tabelle 16 gibt die Resultate des Versuches und der Berechnung an. Kolonne 2 enthält die Prozentgehalte, die man nach der neuen Methode finden würde, während Kolonne 3 die entsprechenden, von Brown tatsächlich beobachteten Prozentzahlen wiedergibt.

Tabelle 16.

Mol.-% CS_2 i. d. Flüssigkeit	Mol.-% in Dampf *R* u. *E.*	Mol.-% in Dampf *Brown*	Differenz
10	24·5	25·4	+ 0·9 %
20	41·7	42·4	+ 0·7
30	54·4	55·5	+ 1·1
40	64·4	66·2	+ 1·8
50	72·4	74·2	+ 1·8
60	79·1	80·4	+ 1·3
70	85·0	85·8	+ 0·8
80	90·2	90·6	+ 0·4
90	95·1	95·2	+ 0·1

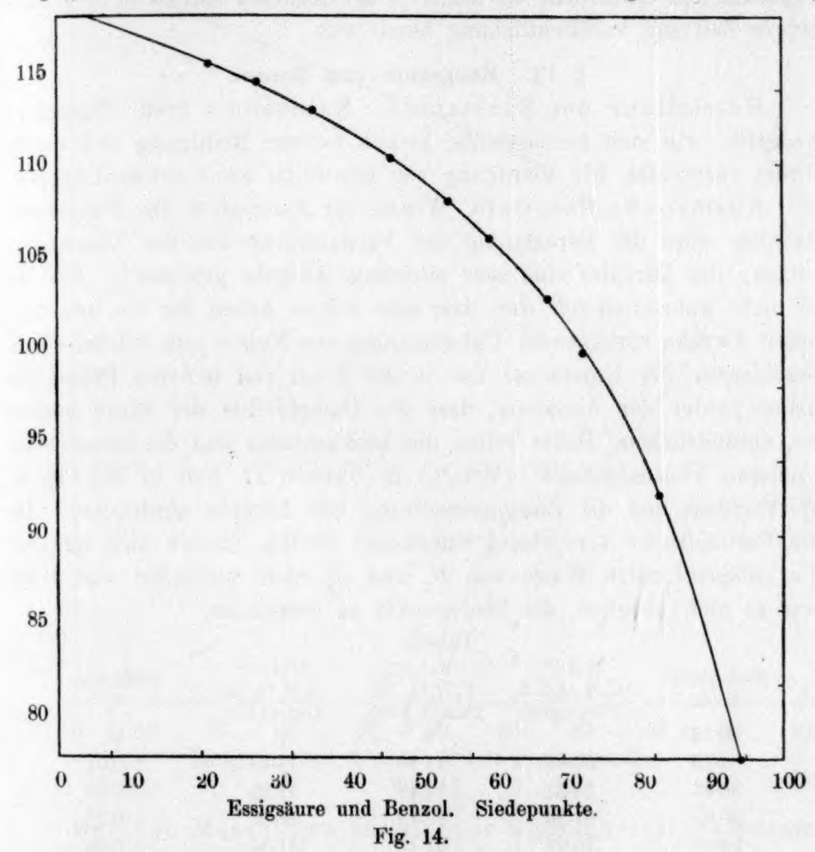
Drei Folgerungen lassen sich aus Tabelle 16 ziehen. Erstens sind die Unterschiede zwischen den Brownschen und unsern Resultaten systematisch und deutlich grösser als die Unterschiede zwischen unsern Berechnungen und Zawidzkis experimentellen Zahlen, wie sie in andern Tabellen oben angegeben sind. Nimmt man an, dass die von der neuen Methode gelieferten Resultate völlig zuverlässig sind, so scheinen die Zawidzkischen Ergebnisse (wahrscheinlich in erster Linie infolge der von ihm verwendeten elektrischen Heizung) besser zu sein, als diejenigen Browns. Zweitens stimmen selbst Browns Ergebnisse auf 1 bis 2% mit den unserigen überein, ein Anzeichen dafür, dass die gewöhnliche dynamische Methode sogar in ihrer einfachsten Form brauchbare Resultate zu liefern vermag. Drittens sprechen die beträchtlichen Abweichungen zwischen den Ergebnissen von Brown und von Carveth[2]) im Falle von Schwefelkohlenstoff und Benzol, die in manchen

[1]) Trans. Chem. Soc. **39**, **311** (1881).

[2]) Journ. Phys. Chem. **3**, 193 (1899). Siehe Young, Fractional Distillation (London 1903), S. 84—85.

Fällen bis zu 8 und 9% betragen, deutlich gegen die Zuverlässigkeit der Carvethschen Methoden.

Browns (auf sehr wenigen Beobachtungen im Falle von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff beruhende) allgemeine Behauptung[1]), dass, „wenn ein Gemisch von zwei Flüssigkeiten siedet,



Essigsäure und Benzol. Siedepunkte.

Fig. 14.

die Zusammensetzung des abgegebenen Dampfes unabhängig von dem Druck ist, unter dem das Sieden stattfindet", wird von unserer Theorie keineswegs gutgeheissen. Vorausgesetzt, dass die Verdünnungswärme genügend klein ist (wie dies bei dem Flüssigkeitspaare Schwefelkohlenstoff—Tetrachlorkohlenstoff zutrifft), kann dieser Satz nur in denjenigen Fällen gelten, in denen das Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ mit der Temperatur keine nennenswerte Veränderung erfährt. In der Mehr-

[1]) Trans. Chem. Soc. London **39**, 315 (1881).

heit der Fälle wird er **nicht** gelten, obgleich gewöhnlich die Änderung der Dampfzusammensetzung mit der Temperatur ziemlich langsam sein wird. Dieser Gegenstand ist in diesen Laboratorien schon von der theoretischen Seite aus in Angriff genommen worden und wird bald experimentell untersucht werden, und die Resultate dürften in nicht sehr langer Zeit zur Veröffentlichung bereit sein.

§ 12. Essigsäure und Benzol.

Herstellung der Substanzen. Kahlbaums beste Essigsäure bedurfte, wie sich herausstellte, keiner weitern Reinigung und wurde direkt verwendet. Die Reinigung von Benzol ist schon erwähnt worden.

Numerische Resultate. Wegen der Association des Essigsäuredampfes wäre die Berechnung der Partialdrucke aus der Zusammensetzung des Dampfes eine sehr mühsame Aufgabe gewesen[1]). Und da es nicht wahrscheinlich war, dass eine solche Arbeit für die unmittelbaren Zwecke vorliegender Untersuchung von Nutzen sein würde, wurde beschlossen, die Ergebnisse nur in der Form von molaren Prozentgehalten, unter der Annahme, dass die Dampfdichte der Säure normal sei, auszudrücken. Daher sollen die beobachteten und die berechneten „molaren Prozentgehalte" (Mol.-%) in Tabelle 17 und in Fig. 15 in Wirklichkeit nur die Zusammensetzung der Dämpfe ausdrücken. Da die Partialdrucke vorderhand unbekannt bleiben, liessen sich offenbar die entsprechenden Werte von P_1 und P_2 nicht auffinden und daher war es nicht möglich, die Siedepunkte zu berechnen.

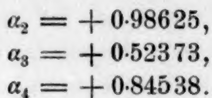
Tabelle 17.

Siedepunkt beob.	Mol.-% $C_2H_4O_2$ i. d. Flüssigkeit	Mol.-% $C_2H_4O_2$ im Dampf. beob.	Mol.-% $C_2H_4O_2$ im Dampf ber.	Differenz %
80·24°	0	0	0	0
84·72	35·49	14·96	14·97	+ 0·01
88·96	54·61	22·48	22·20	— 0·28
90·85	61·96	25·79	26·04	+ 0·25
93·99	70·07	31·41	31·36	— 0·05
96·23	75·03	35·57	35·61	+ 0·04
99·44	80·77	42·24	41·97	— 0·27
103·71	87·28	52·18	52·39	+ 0·21
106·82	91·09	61·18	60·83	— 0·35
109·51	93·53	68·51	68·49	— 0·02
—	100	100	100	0

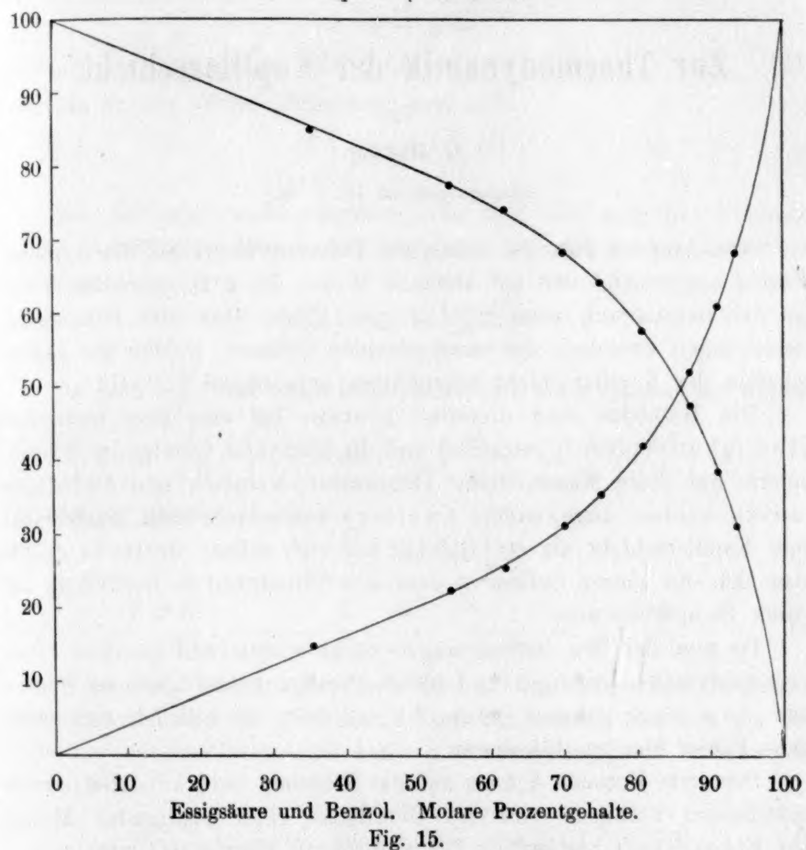
Die berechneten Prozentgehalte in Tabelle 17 beruhen auf den folgenden Konstanten, die zu bestimmen Prof. Story die Liebenswürdigkeit hatte.

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = -1{\cdot}3093,$$

[1]) Siehe Zawidzki, loc. cit.



$$\alpha_2 = +0{\cdot}98625,$$
$$\alpha_3 = +0{\cdot}52373,$$
$$\alpha_4 = +0{\cdot}84538.$$



Essigsäure und Benzol. Molare Prozentgehalte.

Fig. 15.

Der den Messungen anhaftende wahrscheinliche Gesamtfehler betrug in diesem Falle $\pm 0{\cdot}15\,\%$.

Das in § 2 vorgeschlagene theoretische Prinzip kann wiederum aus dem einleuchtenden Grunde auf diesen Fall nicht direkt angewendet werden, dass Essigsäuredampf associiert ist, und dass sich seine Zusammensetzung mit der Temperatur ändert. Ein allgemeines theoretisches Studium von Fällen, die durch Associations- oder Dissociationserscheinungen kompliziert werden, wird bei der frühesten Gelegenheit in diesen Laboratorien aufgenommen werden.

Clark University, Worcester, Mass.,
Juni 1909.

Zur Thermodynamik der Kapillarschicht.

Von

G. Bakker.

(Eingegangen am 19. 7. 09.)

Verschiedene Forscher haben die Thermodynamik auf die Kapillarschicht angewendet und auf ähnliche Weise, die z. B. gebräuchlich ist, bei der Betrachtung einer homogenen Phase (Gas oder Flüssigkeit), Beziehungen zwischen den massgebenden Grössen, welche die Eigenschaften der Kapillarschicht beschreiben, aufzufinden versucht[1]).

Die Methoden sind dreierlei: erstens hat man eine bestimmte Flüssigkeitsmasse[2]) betrachtet und die bekannten Gesetze der Wärmetheorie auf diese Masse, deren Temperatur, Volumen und Oberfläche variiert werden, angewendet; zweitens betrachtete man unmittelbar eine Kapillarschicht als ein Gebilde auf sich selbst; drittens dachte man sich ein ganzes Gefäss, in dem sich Flüssigkeit in Berührung mit ihrem Dampfe befindet.

Da nun bei den Betrachtungen unter erstens und zweitens öfters Ungenauigkeiten begangen und selbst wichtige Fehler gemacht worden sind und noch immer gemacht werden, so will ich versuchen, diese Fehler hier zu diskutieren.

Die erste Methode kommt auf das Folgende zurück[3]). Bei unveränderlichem Volumen wird die Oberfläche einer bestimmten Masse der Flüssigkeit variiert[4]). Die absorbierte Wärme dQ wird nun:

$$dQ = kdT + lds,$$

wo k die spez. Wärme bei unveränderlichem Volumen (und unveränderlicher Oberfläche, und l die sogenannte latente Wärme darstellt. Diese Grössen also beziehen sich auf die ganze Masse homogener Flüssigkeit und die Materie der Kapillarschicht als Unterteil derselben.

[1]) Cantor, Pellat, Selby usw. Vgl. die schöne umfassende Arbeit von Freundlich: Kapillarchemie, S. 39.

[2]) So dass die Materie der Kapillarschicht als ein kleiner Unterteil des Ganzen aufzufassen ist.

[3]) Vgl. z. B. Selby, Chem. News **63**, 162 (1891).

[4]) Selbstverständlich reversibel.

Weiter denkt man sich, dass bei der Änderung der Flüssigkeitsoberfläche die Oberflächenspannung (negative) Arbeit leistet. Nennt man also H die Oberfächenspannung, so wird diese Arbeit:

$$A = -Hds.$$

Deshalb: $$dQ = kdT + lds = d\varepsilon - Hds, \tag{1}$$

oder, da $d\varepsilon$ ein totales Differential sein soll:

$$\left(\frac{dk}{ds}\right)_T = \left(\frac{d(l+H)}{dT_s}\right). \tag{2}$$

Man darf aber nicht vergessen, dass hier nun auch das Volumen v der betrachteten Masse eine Konstante ist. Es ist also besser zu schreiben:

$$\left(\frac{dk}{ds}\right)_{T,v} = \frac{d(l+H)}{dT_{s,v}}. \tag{3}$$

Da auch $\frac{dQ}{T}$ eine totale Differentiale sein muss, erhalten wir weiter:

$$\frac{d}{ds}\left(\frac{k}{T}\right)_{T,v} = \frac{d}{dT}\left(\frac{l}{T}\right)_{s,v} \quad \text{oder:} \quad \frac{1}{T}\left(\frac{dk}{ds}\right)_{T,v} = \frac{1}{T}\left(\frac{dl}{dT}\right)_{v,s} - \frac{l}{T^2}. \tag{4}$$

(2) und (4) geben:

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_{v,s} = -\frac{l}{T}. \tag{5}$$

Deshalb: $$\left(\frac{d^2H}{dT^2}\right)_{v,s} = -\frac{1}{T}\left(\frac{dl}{dT}\right)_{v,s} + \frac{l}{T^2} = \frac{1}{T}\left(\frac{dk}{ds}\right)_{v,T}. \tag{6}$$

Wenn die Masse der Kapillarschicht nur ein kleiner Teil der ganzen betrachteten Masse ist (sehr dünne Lamellen werden also von der Betrachtung ausgeschlossen), so kann k als unabhängig von s betrachtet werden. Also:

$$\left(\frac{d^2H}{dT^2}\right)_{v,s} = 0, \quad \text{oder:} \quad H = f(v,s) - f_1(v,s)\,T, \tag{7}$$

wo f und f_1 unbekannte Funktionen von v und s sind.

Weiter wird ein reversibel isothermer Kreisprozess zwischen den Volumina $v, v + dv$ und zwischen den Oberflächen s und $s + ds$ betrachtet. Ist L die latente Wärme bei unveränderlichem Volumen, so ist also:

$$\left(\frac{dl}{dv}\right)_{s,T} = \left(\frac{dL}{ds}\right)_{v,T}.$$

Es wird nun einfach angenommen: $\left(\frac{dL}{ds}\right)_{v,T} = 0$ und hieraus geschlossen: $\left(\frac{dl}{dv}\right)_{s,T} = 0$. Nun ist nach (5): $l = -T\left(\frac{dH}{dT}\right)_{v,s} =$

(nach 7) $Tf_1(v,s)$. Deshalb: $l = Tf_1(s)$. Selby setzt voraus, dass die betrachteten Grössen nicht von s abhängig sein können, und schliesst also $l = bT$, wo b eine Konstante darstellt. Für die Voraussetzung: $\left(\frac{dL}{ds}\right)_{v,T} = 0$ ist aber kein Grund, und wenn die verschiedenen Voraussetzungen anwendbar wären, so ist in jedem Falle zu beachten, dass die hier betrachtete Grösse nicht die gewöhnlich betrachtete Oberflächenspannung von Laplace ist. Diese letzte Grösse hat Bezug auf die ebene (oder sehr wenig gekrümmte) Grenzfläche zwischen der Flüssigkeitsmasse und dem zugehörigen Dampf, während hier eine Flüssigkeitsmasse betrachtet wird unter ganz besondern Bedingungen.

Die Variierung bei konstantem Druck gibt, unter der Voraussetzung, dass die spez. Wärme bei konstantem Druck unabhängig von s ist:

$$\frac{d}{dt}(l+H)_{p,s} = 0, \quad \text{und deshalb:} \quad l+H = f(p,s),$$

oder:

$$H = F(p.s) - F_1(s)\,T. \tag{8}$$

Betrachtet man die Grösse H als unabhängig von s, wie man gewöhnlich tut, aber hier ohne genügenden Grund, so werden die gefundenen Ausdrücke für H also: $f(v) - f_1(v)\,T$ und $F(p) - bT$. Selby meint nun, dass diese Ausdrücke identisch sein müssen, und schliesst deshalb, dass $f(v)$, $f_1(v)$ und $F(p)$ Konstanten sind. In Wirklichkeit hat man aber in beiden Fällen mit verschiedenen Grössen zu tun und gewiss nicht mit der scharf definierbaren Oberflächenspannung von Laplace. War das der Fall, so würden v und p Funktionen von T sein, denn der Zustand, der in diesem Falle in Betrachtung kommenden Kapillarschicht ist bei einer gegebenen Temperatur völlig bestimmt.

Bei der Anwendung der zweiten Methode macht man wieder ziemlich allgemein die folgenden Fehler. Man betrachtet, wie schon bemerkt worden ist, die Kapillarschicht als eine Lamelle für sich selbst und wendet die Gleichung:

$$dQ = d\varepsilon - Hds \tag{9}$$

an. Diese Gleichung soll nun nicht verwechselt werden mit der exakten Gleichung von derselben Form, welche man erhält, wenn man ein ganzes Gefäss betrachtet, worin sich Flüssigkeit befindet, in Berührung von ihrem gesättigten Dampf. Im letzten Falle haben nämlich die Differenziale dQ, $d\varepsilon$ und ds eine ganz andere Bedeutung, wie bei der Betrachtung einer Lamelle. Betrachtet man ein ganzes Gefäss, gefüllt mit Flüssigkeit und Dampf, so sind dQ und $d\varepsilon$, resp. (bei konstantem Volumen des Gefässes) die Änderungen der gebundenen Energie ($T\eta$)

und der Energie, wenn die Oberfläche der Flüssigkeit um eine Einheit vergrössert wird. $Td\eta$ und $d\varepsilon$ sind also Differenzen; $d\varepsilon$ ist z. B. die Differenz zwischen der Energie der Kapillarschicht und die Summe der Energie der homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes, welche sich bei der Oberflächenvergrösserung die Kapillarschicht gebildet haben. Gibbs schreibt:

$$T\eta_s = \varepsilon_s - H. \tag{10}$$

Unsere Gleichung (9) bezieht sich aber auf die Kapillarschicht, als ein Gebilde für sich selbst betrachtet. Da nun bei einer bestimmten Temperatur der Zustand der ebenen Kapillarschicht völlig bestimmt ist, hat Gleichung (9) nur Sinn für eine Temperaturänderung. Man kann (9) z. B. immer schreiben:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{d\varepsilon}{dT} - H\frac{ds}{dT}. \tag{9a}$$

Ist v das Volumen der Kapillarschicht (pro Einheit der Masse), so gibt die Anwendung der Energiegleichung nicht (9), sondern die exakte Gleichung:

$$dQ = d\varepsilon + p_N dv - Hds, \tag{11}$$

wo p_N der Dampfdruck, H die Oberflächenspannung und s die Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit der Masse bedeutet. Diese letzte Gleichung habe ich folgenderweise abgeleitet.

Steht ein Körper unter einem gleichförmigen äussern Druck p, so ist die Differenz der äussern Arbeit bekanntlich pdv. Bei der Kapillarschicht verhält sich die Sache nicht so einfach. Ist ζ (1) die Dicke einer ebenen Kapillarschicht, v das Volumen und s die Oberfläche (pro Masseeinheit), so ist die äussere Arbeit in einer Richtung senkrecht zur Oberfläche: $sp_N d\zeta$, wenn p_N den Dampfdruck bedeutet. Wenn wir den mittlern Druck in einer Richtung parallel der Oberfläche der Kapillarschicht durch p_T andeuten, so wird weiter die Arbeit des äussern Druckes in dieser Richtung: $p_T \zeta ds$.

Die Arbeitsgleichung wird deshalb:

$$dQ = d\varepsilon + sp_N d\zeta + p_T \zeta ds.$$

Bedeutet H die Kapillarkonstante von Laplace, so ist:

$$H = (p_N - p_T)\zeta\,[1] \quad \text{oder:} \quad p_T\zeta = p_N\zeta - H.$$

Deshalb: $$dQ = d\varepsilon + sp_N d\zeta + p_N \zeta ds - Hds.$$

Nun ist: $$v = \zeta s \quad \text{oder:} \quad dv = \zeta ds + s d\zeta.$$

Also: $$dQ = d\varepsilon + p_N dv - Hds.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 483 (1900). In vorhergehenden Aufsätzen habe ich die Buchstaben p_1, p_2 und h statt p_N, p_T und ζ gewählt.

Die Gleichung (9) ist also nicht vollständig. Nur wenn v eine Konstante war, würden wir (9) erhalten. Da das Volumen v unzweifelhaft zwischen den spez. Volumina der homogenen Flüssigkeit und des Dampfes liegt, und diese zwei letzten Grössen mit der Temperatur sich ändern, ist aber kein Grund, v als eine Konstante zu betrachten. Wie schon bemerkt worden ist, ist die ebene Kapillarschicht bei einer bestimmten Temperatur vollständig bestimmt, und eine isothermische dQ oder $d\varepsilon$ besteht ebensowenig, als eine isothermische ds. Die Zustandsänderungen einer ebenen Kapillarschicht gehen bei weitem mehr parallel an die des gesättigten Dampfes oder Flüssigkeit und durch die gewöhnlichen Betrachtungen der Thermodynamik, angewendet auf die Kapillarschicht als Gebilde für sich selbst gedacht, findet man keine Beziehungen zwischen Differentialquotienten von p_N und H.

ε_s ist eine ziemlich komplizierte Grösse. Schon vorher habe ich über ε_s das Folgende bemerkt[1]). Wir konstruierten eine Ebene in der Kapillarschicht parallel der Oberfläche, nicht, wie Gibbs, in einem willkürlichen Abstand von der Oberfläche, aber derartig, dass, wenn man die homogenen Phasen fortsetzte bis zu dieser Ebene (die Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes denken wir uns also einen Augenblick entfernt), die ganze Masse des betrachteten Körpers (Flüssigkeit, Dampf, Kapillarschicht) keine Änderung erleiden würde. Ist nun m die Masse der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Oberfläche, so hat man deshalb, wenn ζ die Dicke der Kapillarschicht und h den Abstand zwischen der konstruierten Ebene und der homogenen Flüssigkeitsphase darstellt:

$$h\varrho_1 + (\zeta - h)\,\varrho_2 = m,$$

ϱ_1 = Dichte der Flüssigkeit, ϱ_2 = Dichte des Dampfes.

Die Massen der flüssigen, bzw. dampfförmigen Phase, welche für die Bildung der Kapillarschicht erfordert werden, werden also:

$$\frac{m\varrho_1 - \zeta\varrho_1\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \quad \text{und:} \quad \frac{\zeta\varrho_1\varrho_2 - m\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}.$$

Die Energie dieser Phasen ist deshalb:

$$\frac{m\varrho_1 - h\varrho_1\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}\,\varepsilon_1 + \frac{h\varrho_1\varrho_1 - m\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{m(\varrho_1\varepsilon_1 - \varrho_2\varepsilon_2)}{\varrho_1 - \varrho_2} + \zeta\,\frac{r_i}{u},$$

wenn ε_1 die Energie der Flüssigkeit, ε_2 die des Dampfes und $r_i = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ die innere Verdampfungswärme darstellt. Ist also E die Energie der Kapillarschicht pro Einheit der Oberfläche, so hat man deshalb:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 348 (1905).

$$\varepsilon_s = E - \frac{m(\varrho_1 \varepsilon_1 - \varrho_2 \varepsilon_2)}{\varrho_1 - \varrho_2} - \zeta \frac{r_i}{u}. \tag{12}$$

Nennt man ε die Energie der Kapillarschicht pro Masseneinheit, so können wir auch schreiben:

$$\varepsilon = \varepsilon_s s + \frac{\varrho_1 \varepsilon_1 - \varrho_2 \varepsilon_2}{\varrho_1 - \varrho_2} + v \frac{r_i}{u}, \tag{13}$$

wo nun wieder v das spez. Volumen der Kapillarschicht bedeutet und $u = v_2 - v_1$ die Differenz der spez. Volumina, resp. von Dampf und Flüssigkeit ist.

Bekannterweise findet man aus (10): $\varepsilon_s = H - T\frac{dH}{dT}$, und Gleichung (13) wird:

$$\varepsilon = \left(H - T\frac{dH}{dT}\right) S + \frac{\varrho_1 \varepsilon_1 - \varrho_2 \varepsilon_2}{\varrho_1 - \varrho_2} + v \frac{r_i}{u},$$

oder durch eine leichte Umsetzung:

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = \left(H - T\frac{dH}{dT}\right) S + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\left(T\frac{dp_N}{dT} - p_N\right), \tag{14}$$

wo p_N den Dampfdruck bedeutet.

Die spez. Wärme der Kapillarschicht ist gegeben durch $\frac{dQ}{dT}$ und auf dieselbe Weise, wie für einen gesättigten Dampf (oder Flüssigkeit), also eine reine Temperaturfunktion. Nennen wir c_1, c_2 und c resp. die spez. Wärmen der Flüssigkeit des gesättigten Dampfes und der Kapillarschicht, so erhalten wir durch Differentiierung von (14):

$$\frac{d\varepsilon}{dT} - {}^1/_2\left(\frac{d\varepsilon_1}{dT} + \frac{d\varepsilon_2}{dT}\right) = -sT\frac{d^2H}{dT^2} - T\frac{dH}{dT}\frac{ds}{dT} + \frac{d}{dT}\left\{\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\left(T\frac{dp_N}{dT} - p_N\right)\right\},$$

oder, da:

$$\frac{d\varepsilon_1}{dT} = T\frac{d\eta_1}{dT} - p_N\frac{dN_1}{dT} \quad \text{und:} \quad \frac{d\varepsilon_2}{dT} = T\frac{d\eta_2}{dT} - p_N\frac{dN_2}{dT},$$

oder:

$$\frac{d\varepsilon_1}{dT} = c_1 - p_N\frac{dv_1}{dT} \quad \text{und:} \quad \frac{d\varepsilon_2}{dT} = c_2 - p_N\frac{dv_2}{dT}:$$

$$\left.\begin{aligned} c - \frac{c_1 + c_2}{2} &= -sT\frac{d^2H}{dT^2} - T\frac{dH}{dT}\frac{ds}{dT} \\ &+ \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)T\frac{d^2p_N}{dT^2} + T\frac{dp_N}{dT}\frac{d}{dT}\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right), \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

und hieraus lässt sich wenig Einfaches über c schliessen, selbst für Temperaturen, wobei:

$$\frac{d^2 H}{d T^2} = 0.$$

In Gleichung (15) (zur sämtlichen Wiederholung) ist nun:

c = spez. Wärme der Kapillarschicht (eine Grösse also, wie die spez. Wärme eines gesättigten Dampfes),

c_1 und c_2 sind resp. die spez. Wärmen der gesättigten Flüssigkeit und des Dampfes,

s = Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit der Masse,

H = Oberflächenspannung,

v = spez. Volumen der Kapillarschicht,

v_1 und v_2 sind resp. die spez. Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes,

p_N = Dampfdruck.

c_1, c_2, H, v_1, v_2 und p_N können wir für eine bestimmte Temperatur als gegeben betrachten, und die Gleichung (15) gibt also einen Zusammenhang zwischen spez. Wärme, Oberfläche und Volumen der Kapillarschicht. Dass die Gleichung (11) auch zu dieser Beziehung führt, zeigen wir folgenderweise. Diese Gleichung können wir schreiben:

$$\frac{dQ}{dT} = c = \frac{d\varepsilon}{dT} + p_N \frac{dv}{dT} - H \frac{ds}{dT}.$$

Nun ist: $c_1 = \frac{d\varepsilon_1}{dT} + p_N \frac{dv_1}{dT}$ und: $c_2 = \frac{d\varepsilon_2}{dT} + p_N \frac{dv_2}{dT}$.

Deshalb:

$$\left. \begin{aligned} c - \frac{c_1 + c_2}{2} = \frac{d}{dT}\left(\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}\right) + p_N \frac{d}{dT}\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) \\ - H \frac{ds}{dT}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Wir haben nun weiter nur den Wert von $\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$ aus (14) in (16) zu substituieren, um Gleichung (15) wieder zu erhalten.

Auch folgenderweise hätten wir die Gleichung (15) finden können. Um eine Einheit der Flüssigkeit in den Komplex der homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht gebildet haben, hinüberzuführen, muss eine Quantität Flüssigkeit:

$$\frac{\zeta \varrho_1 \varrho_2 - m \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} : m$$

(vgl. S. 688), verdampfen. Die Wärme dazu ist:

$$\frac{\zeta}{m}\frac{r}{u} - \frac{v_1}{u} r,$$

oder, da $\zeta = \frac{v}{m}$, wird der Ausdruck für die zugeführte Wärme:

$$(v - v_1)\, T \frac{dp_N}{dT}.$$

Wenn der Komplex der homogenen Phasen zur Materie der Kapillarschicht wird, muss eine Quantität Wärme $- T \frac{dH}{dT} s$ gegeben werden.

Die ganze zugeführte Wärme bei der Verwandlung von einer Masseeinheit der Flüssigkeit in Materie der Kapillarschicht wird also:

$$- s T \frac{dH}{dT} + (v - v_1)\, T \frac{dp_N}{dT}.$$

Deshalb:

$$\eta - \eta_1 = - s \frac{dH}{dT} + u_1 \frac{dp_N}{dT} \text{ oder, da: } \eta_2 - \eta_1 = \frac{r}{T} = (v_2 - v_1) \frac{dp_N}{dT}:$$

$$\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} = \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) \frac{dp_N}{dT} - s \frac{dH}{dT}. \qquad (17)$$

Die Differentiation von (17) gibt nach Multiplikation durch T, unmittelbar wieder Gleichung (15). Die einfachen Eigenschaften, welche man bis jetzt über die spez. Wärme der Kapillarschicht gemeint hat aufzufinden, beruhten auf einem Irrtum. Wird nämlich aus den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) Materie der Kapillarschicht gebildet, so könnte man vielleicht eine Änderung sich denken, wobei:

$$\frac{d\left(\frac{d\varepsilon}{ds}\right)}{dT} = \frac{d\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)}{ds}.$$

Die Bedeutung von $\frac{d\varepsilon}{ds}$ ist dieselbe, als die der schon oben betrachteten Grösse ε_s von Gibbs, und also ziemlich kompliziert, aber das können wir ebenso behaupten von $\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)$. Die Temperatur der Kapillarschicht umkehrbar ändern, ohne Temperaturänderung der homogenen Phasen, ist unmöglich, und $\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)_s$ hat also nicht nur Beziehung auf die Kapillarschicht. Betrachtet man dagegen die Kapillarschicht als ein Gebilde für sich selbst, so können wir bei konstantem v und

s die Temperatur nicht ändern, ohne dass das betrachtete Gebilde ganz etwas anderes wird, als wir unter der gewöhnlichen Kapillarschicht verstehen.

Zusammenfassung.

1. Noch immer macht man oft bei der Anwendung der Thermodynamik auf die Theorie der Kapillarschicht zwei wichtige Fehler: 1. Man variiert die Oberfläche einer bestimmten Masse der Flüssigkeit und identifiziert nun die hierbei in der Oberfläche auftretende Spannung mit der bekannten Grösse von Laplace. 2. Wenn man die Kapillarschicht als ein Gebilde auf sich selbst betrachtet, so wendet man die Gleichung:

$$dQ = d\varepsilon - Hds$$

an. Diese Gleichung ist bei dieser Betrachtung nicht exakt, aber soll ersetzt werden durch:

$$dQ = d\varepsilon + p_N dv - Hds,$$

wo p_N den Dampfdruck und v das spez. Volumen der Kapillarschicht bedeutet.

2. Die letzte Gleichung unter 1 gibt den richtigen Ausdruck für die spez. Wärme der Kapillarschicht (pro Masseeinheit).

3. Bei der Anwendung der Thermodynamik auf die Kapillarschicht wird oft übersehen, dass, wenn man nicht das Gibbssche Potential $\left(\frac{d\varepsilon}{dm}\right)_\eta$, einführen will, man nicht eine Einheit der Oberfläche, sondern eine Masseeinheit betrachten muss.

4. Die spez. Wärme einer Kapillarschicht pro Einheit der Masse ist eine Grösse, wie die spez. Wärmen einer gesättigten Flüssigkeit oder eines gesättigten Dampfes. Die Änderung dieser Grösse mit der Temperatur ist bis jetzt völlig unbekannt.

5. Man darf die Energiegleichung, welche man bei der Betrachtung eines ganzen Gefässes, gefüllt mit Flüssigkeit, Dampf und die Kapillarschicht als Übergangsschicht, erhält, nicht verwechseln mit der nämlichen Gleichung für eine Lamelle.

Studien zur chemischen Affinität. III.

Mischungsaffinität binärer Systeme.

II. Das System Schwefelsäure—Wasser.

Von

J. N. Brönsted.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 8. 09.)

In diesem zweiten Teile soll die Theorie der Mischungsaffinität, die kürzlich[1]) entwickelt worden ist, in dem Falle: Schwefelsäure—Wasser geprüft werden. Bei dieser Behandlung wollen wir zuerst die Wärmetönung, dann die Affinität und zuletzt den Zusammenhang der beiden thermodynamischen Grössen betrachten.

I. Die Mischungswärme.

1. Eigene Versuche.

Die Versuchsdaten für die Mischungswärme der Schwefelsäure—Wassergemische, die in der Literatur vorliegen, stimmen nicht so gut überein, dass wir die Lage der U-Kurven als festgestellt ansehen können. Ich habe daher eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Wärmetönung im ganzen Konzentrationsintervalle zu bestimmen. Da die Resultate von einem Gehalt an Wasser in der Säure in hohem Masse beeinflusst werden, wurde zunächst eine wasserfreie Säure aus gewöhnlicher destillierter Schwefelsäure und reiner rauchender Säure dargestellt. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei:

$$t = 10{\cdot}49^0 \text{ (a. d. Wasserstoffskala)}$$

und wurde sowohl durch Wasser, als durch rauchende Säure erniedrigt. Für den Schmelzpunkt reiner Schwefelsäure hat Hantzsch[2]) den Wert $t = 10{\cdot}46^0$ (ohne Angabe der Skala) gefunden.

In der ersten Versuchsreihe wurde ein Platinkalorimeter, das etwa 1 Liter fasste, mit 1204 g der reinen Säure versehen, und die Temperatursteigerung bestimmt, die durch Zutropfen gemessener Wasser-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 641 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 61, 257 (1907).

mengen hervorgebracht wurde. Die Flüssigkeit wurde durch eine kleine, sehr schnell rotierende Welle gerührt. Besondere Versuche hatten die Brauchbarkeit der Methode erwiesen. Zur Ermittlung der Wärmetönung aus der Temperatursteigerung wurden die spezifischen Wärmen nach den Messungen Birons[1]) berechnet.

In Tabelle 1, die die Versuchsergebnisse enthält, bedeutet a die bei jedem Versuche, b die im ganzen zugesetzte Wassermenge in Gramm ausgedrückt, Δt die Temperatursteigerung, n die Zahl der Wassermoleküle für ein Molekül Säure, c die spez. Wärme und U_2 die differentiale Lösungswärme von einem Mol Wasser in der durch die Zahl n bestimmten Lösung.

Tabelle 1.

Nr.	a	Δt	$\frac{\Delta t}{a}$		b		n	c	U_2
1	1·27	1·65	1·30		1·27		0·0029	0·335	(9720)
2	1·60	1·74	1·088		2·87				
3	1·75	1·88	1·075	1·080	4·62	4·5	0·0203	0·336	8150
4	2·18	2·35	1·078		6·80				
	10·81				17·61				
5	2·23	2·30	1·032	1·033	19·84	20·5	0·093	0·338	7940
6	2·35	2·41	1·034		22·19				
	18·82				41·01				
7	2·21	2·14	0·968		43·22				
8	2·17	2·06	0·949	0·952	45·39	44·0	0·198	0·345	7610
9	1·85	1·74	0·940		47·24				
	27·66				74·90				
10	2·65	2·26	0·853	0·842	77·55	77·5	0·349	0·361	7240
11	2·84	2·36	0·831		80·39				
	44·18				124·57				
12	3·17	2·19	0·691	0·686	127·34	128	0·576	0·391	6590
13	2·56	1·72	0·681		130·30				
	58·82				189·12				
14	3·66	1·84	0·503	0·496	192·78	194	0·873	0·429	5470
15	5·10	2·49	0·488		197·88				
	35·02				232·90				
16	7·14	2·75	0·384	0·375	240·04	239	1·076	0·444	4410
17	3·97	1·45	0·365		244·01				

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, reicht die Genauigkeit nicht aus, um eine Änderung in der Wärmetönung bei zwei oder drei aufeinander folgenden Versuchen zu konstatieren, und eine solche Änderung zeigt sich nur nach Verdünnung mit einer grössern Wassermenge. Ich habe daher mit den Mittelwerten der aufeinander folgenden Ver-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, **143** (1905).

suche und den Mittelkonzentrationen gerechnet, wobei die gefundenen Wärmetönungen sofort als differentielle anzusehen sind. Wie zu erwarten, vermindert sich die Lösungswärme U_2 stetig mit zunehmendem Wassergehalt der Lösung.

Aus der differentialen U_2-Kurve wurde die integrale U'-Kurve[1]) durch graphische Integration bestimmt. Nach Gleichung (12)[2]) ist:

$$U' = \int_0^n U_2 dn.$$

Wenn man die U_2-n-Kurve darstellt, lassen sich daher die U'-Werte leicht als die zwischen der Kurve und der n-Achse liegenden Areale ermitteln. Die numerische Berechnung ergab folgende Werte:

Tabelle 2.

n	U'	n	U'
0·1	806	0·6	4418
0·2	1586	0·7	5054
0·3	2331	0·8	5654
0·4	3054	0·9	6212
0·5	3750	1·0	6720

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde absolute und verdünnte Schwefelsäure in Wasser gelöst. Es wurde bei diesen Versuchen ein grosses Kalorimeter, das mit 8 Liter Wasser beschickt war, benutzt. Die Versuchsanordnung gestattete hier weit genauere Messungen als bei der ersten Methode. Zuerst wurde absolute Schwefelsäure verwendet und in 6 Versuchen jedesmal 53·66 g, also im ganzen 321·96 g davon in 7995 g Wasser gelöst. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle verzeichnet; wo c die spez. Wärme der gebildeten Lösung (nach Biron loc. cit. und Thomsen[3]), C die Wärmekapazität von Flüssigkeit und Kalorimeter (Wärmekapazität des letztern = 120) und U die Wärmetönung bei jedem Versuche auf ein Mol Schwefelsäure umgerechnet. Die übrigen Bezeichnungen haben die gewöhnliche Bedeutung.

Tabelle 3.

Nr.	Δt	n	c	C	U	U'
1	1·2500	811·2	0·9939	8120	18560	18560
2	1·1890	405·6	0·9879	8123	17660	18110
3	1·1760	270·4	0·9825	8124	17470	17900
4	1·1700	202·8	0·9765	8135	17400	17770
5	1·1680	162·2	0·9708	8142	17380	17690
6	1·1660	135·2	0·9655	8149	17360	17640

[1]) Über die Bedeutung der Bezeichnungen siehe „Theoretischer Teil", loc. cit.

[2]) Die Zahlen beziehen sich hier und im folgenden auf die Gleichungen im „Theoretischen Teil", loc. cit.

[3]) Thermochemische Untersuchungen.

In gleicher Weise wurde die Lösungswärme des Monohydrates $H_2SO_4 . H_2O$ untersucht. Es wurde in drei aufeinander folgenden Versuchen jedesmal so viel Monohydrat verwendet (63·51 g), das 53·66 g Schwefelsäure enthielt. Die Wassermenge war die gleiche, wie in den vorigen Versuchen. Die Ergebnisse waren folgende.

Tabelle 4.

Nr.	Δt	n	c	C	U
1	0·7980	812·3	0·9939	8131	11850
2	0·7290	407·3	0·9879	8134	10940
3	0·7155	272·6	0·9827	8137	10780

U ist die Lösungswärme eines Mols des Monohydrates bei den durch n angegebenen Konzentrationen. Weil die Lösungswärme des im Hydrat enthaltenen Wassers verschwindend ist, ergibt sich die Bildungswärme des Monohydrates als Differenz der drei ersten Versuche in Tabelle 3 und den der Versuche in Tabelle 4:

$$18560 - 11850 = 6710$$
$$17660 - 10940 = 6720$$
$$17470 - 10780 = 6690$$

Mittel 6710

und mit diesem Wert ist der U'-Wert für $n = 1$ (Tabelle 2, $U' = 6720$) in vorzüglicher Übereinstimmung.

Mit den verdünntern Schwefelsäurelösungen wurde in ganz entsprechender Weise gearbeitet. Sechs verschiedene Lösungen, deren Gehalt an Schwefelsäure und Wasser in nachstehender Tabelle durch a_1 und a_2 bezeichnet ist, wurden in 8000 g Wasser bei denselben Konzentrationen gelöst, deren Bereich durch die in Tabelle 3 angeführten Zahlen schon untersucht war. Es ergaben sich dabei folgende Werte:

Tabelle 5.

Nr.	a_1	a_2	Δt	n	c	C	U
1	54·20	20·07	0·5800	804·9	0·9938	8139	8550
2	53·38	14·38	0·5985	406·1	0·9879	8158	8980
3	53·94	38·91	0·3155	271·9	0·9827	8208	4710
4	54·12	68·76	0·1700	205·4	0·9768	8279	2550
5	52·05	27·41	0·3790	166·0	0·9715	8312	5940
6	54·23	145·10	0·0485	140·5	0·9670	8466	740

Auch hier können wir von der Wärmemenge absehen, die durch das zugeführte Wasser hervorgebracht wurde, und finden somit die U'-Werte (die Bildungswärme der untersuchten Lösungen für ein Mol H_2SO_4) in gleicher Weise wie beim Monohydrat als Differenz der U-Werte in Tabelle 3 und 5:

Tabelle 6.

n	U'
1·993	18560 — 8550 = 10010
1·466	17660 — 8980 = 8680
3·926	17470 — 4710 = 12760
6·915	17400 — 2550 = 14850
2·866	17380 — 5940 = 11440
14·560	17360 — 740 = 16620

Durch Interpolation erhalten wir:

Tabelle 7.

n	U'	n	U'
1	6710	4	12830
1·5	8790	7	14890
2	10020	15	16660
3	11640		

In der dritten Versuchsreihe wurde dieselbe Kalorimeteranordnung verwandt wie in der zweiten, aber nicht absolute Schwefelsäure, sondern eine Säure von 95·3 %. Von dieser wurden bei jedem Versuch 18·29 g (0·86 g Wasser enthaltend) in Wasser gelöst, dessen ursprüngliche Menge 8000 g betrug. Die Resultate waren folgende:

Tabelle 8.

Nr.	Δt	n	c	C	U_0	U	U'
1	0·3780	2499	0·9975	8122	17270	19410	19410
2	0·3525	1249	0·9955	8123	16100	18240	18820
3	0·3470	833·0	0·9925	8124	15850	17990	18520
4	0·3430	624·9	0·9915	8125	15660	17800	18360
5	0·3515	500·0	0·9895	8126	15590	17730	18230
6	0·3405	416·8	0·9870	8127	15550	17690	18140

In dieser Tabelle bedeutet U_0 die bei jedem Versuche gefundene Wärmetönung auf so viel der verwendeten Säure umgerechnet, die ein Mol H_2SO_4 enthielt. Um daraus die Wärmetönung für die absolute Säure zu erhalten, müssen wir die integrale Mischungswärme für ein Mol Schwefelsäure mit so viel Wasser, das der Zusammensetzung der verwendeten Säure entspricht, zu den U_0-Werten addieren. Die Zusammensetzung der Säure kann durch: $H_2SO_4 + 0{\cdot}269\,H_2O$ ausgedrückt werden, und die entsprechende Mischungswärme interpoliert sich nach Tabelle 2 zu: 2140 kal.

Wie schon bekannt, steigt die Wärmetönung — wie aus der Tabelle ersichtlich — stark mit abnehmender Konzentration. Auch bei noch grössern Verdünnungen beobachtet man dieselbe Erscheinung in ausgesprochener Weise, wie die in Tabelle 9 verzeichneten Zahlen weisen:

Tabelle 9.

Nr.	Δt	U'	n
1	0·0800	20430	12500
2	0·0775	20150	6250
3	0·0755	19900	4170
4	0·0735	19660	3120
5	0·0710	19400	2500

Es wurden bei jedem Versuch 2 qcm Säure verwendet. Die Wassermenge betrug 8000 g. Die Genauigkeit ist hier natürlich — wegen der kleinen Temperaturänderung — nicht sehr gross.

2. Vergleich mit frühern Messungen.

Die in Betracht kommenden Arbeiten, die mit der Thermochemie der Schwefelsäure—Wassergemische sich beschäftigen, verdanken wir folgenden Forschern: Favre und Quaillard[1]), J. Thomsen[2]), Pfaundler[3]), Pickering[4]) und Rümelin[5]). Die Arbeit des letztern ist von besonderer Art und wird erst später besprochen werden. Von den übrigen sind gewöhnlich die U-Werte angegeben, die ich in nachstehender Tabelle neben den meinigen aufgestellt habe.

Tabelle 10.

n	F. u. Q.	Th.	Pf.	Pi.	B.
0·5	3544	—	3666	3706	3750
1	6512	6380	6776	6667	6710
1·5	8354	—	—	—	8790
2	9756	9418	9998	9906	10020
3	11596	11137	11785	11698	11640
4	12776	—	12858	12902	12830
5	13662	13108	13562	13742	13710
6	14416	—	14395	14407	14370
7	15008	—	—	—	14890
8	15474	—	—	—	15260
9	—	14952	—	15675	15580
19	—	16256	—	16916	—
49	—	16684	—	17361	—
99	—	16858	—	17610	17600
199	—	17065	—	17748	17760
399	—	17313	—	18073	18120
799	—	17641	—	18560	18500
1599	—	17857	—	18967	19040

[1]) Compt. rend. **50, 1150** (1860).
[2]) Thermochemische Untersuchungen.
[3]) Sitzungsber. d. Wiener Akademie d. Wiss. **71, II, 155** (1875).
[4]) Journ. Chem. Soc. **57, 94** (1890).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58, 449** (1907).

Die Betrachtung dieser Tabelle lehrt, dass eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den von Pfaundler, Pickering und mir gefundenen Zahlen vorhanden ist, dass sie aber von den Thomsenschen, sowie von den Zahlen, die Favre und Quaillard angegeben haben, sehr bedeutend abweichen. Der Unterschied beträgt bei den verdünntern Lösungen ca. 1000 kal. oder etwa 5 % der gesamten Wärmetönung, und ein solcher Fehler ist kaum bei den kalorimetrischen Messungen denkbar. Die Abweichungen lassen sich aber erklären, wenn wir annehmen, dass die Säure nicht ganz rein gewesen, die bei den Versuchsreihen, die die niedrigen Werte ergaben, verwendet wurde. Wir wollen daher den Einfluss kleiner Mengen von Wasser in der Säure auf die gefundenen Wärmetönungen untersuchen.

Wir nehmen an, dass die Säure a g Wasser enthält, aber für rein angesehen wird. Die Wärmetönung wird dann aus drei Gründen von der richtigen abweichen. Erstens geht die Wärme verloren, die bei integraler Mischung von a g Wasser und $(100 - a)$ g abs. Säure (wenn wir von 100 g der unreinen Säure ausgehen) entwickelt wird. Zweitens die Wärme, die der differentiale Zusatz von a g Säure (wenn a klein ist) zu der gebildeten Lösung entwickelt. Drittens wird aber durch Zusatz von a g Wasser eine gewisse Wärmemenge entwickelt. Die letztere ist bei verdünnten Lösungen sehr klein, und hier müssen also die Abweichungen von den richtigen Werten am grössten sein; bei konzentrierten Lösungen können durch diese Wärmeentwicklung die Wärmeverluste teilweise kompensiert werden.

Ich habe die numerischen Werte der Wärmetönungen für eine 99%ige Säure berechnet. Die Zusammensetzung dieser kann durch: $H_2SO_4 + 0{\cdot}056\,H_2O$ ausgedrückt werden, und U' hat bei dieser Konzentration den Wert 520 kal. für ein Mol Säure (interpol. nach Tabelle 2). Die übrigen Korrektionen, von welchen u_1 sich auf die Säure, u_2 sich auf Wasser beziehen, sind in Tabelle 11 angeführt. Hier ist auch die gesamte Korrektion $= 520 + u_1 - u_2 = u$ angegeben.

Tabelle 11.

n	u_1	u_2	u	Δ
1599	190	0	710	1130
799	180	0	700	900
199	180	0	700	690
99	170	0	690	740
49	170	0	690	680
19	160	0	680	650
9	130	10	640	660

n	u_1	u_2	u	Δ
5	100	40	580	600
3	70	80	510	460
2	50	120	450	550
1	20	270	270	330

Unter Δ sind hier die Unterschiede zwischen den Werten von Thomsen und den Mittelwerten der drei übereinstimmenden Versuchsreihen angeführt. Die Übereinstimmung zwischen u und Δ zeigt, dass die Abweichungen der Thomsenschen Werte durch die Annahme erklärt werden können, dass die von ihm verwandte Säure etwa 1% Wasser enthalten hat.

Eine Erklärung der Versuche von Favre und Quaillard in ähnlicher Weise lässt sich nicht durchführen, hier müssen offenbar auch Fehler in den kalorimetrischen Messungen vorliegen. Vollständigkeitshalber sei erwähnt, dass auch die wenig zahlreichen Messungen Berthelots, z. B. $(H_2SO_4 + H_2O) = 6120$, $(H_2SO_4 + 0{\cdot}05\,H_2O) = 375$ usw., sehr fehlerhaft sind.

3. Bestimmung der differentialen Kurven.

Wenn die Lage der integralen Kurven genau festgestellt ist, sind hiermit die thermischen Daten der Lösungen bestimmt. Für die weitere Behandlung und insbesondere für den Vergleich mit den Affinitätsmessungen ist es jedoch nötig, auch die differentialen Kurven zu bestimmen, was mittels der im theoretischen Teil entwickelten Ausdrücke möglich ist. Gleichzeitig wollen wir von der Konzentrationszählung n zu der Konzentrationszählung x übergehen, wodurch die Eigentümlichkeiten der Kurven besser hervortreten, und die graphische Behandlung ermöglicht wird.

Die U'-Kurve, die diesen Berechnungen zugrunde gelegt ist, und die die Mittelwerte der Bestimmungen von Pfaundler, Pickering und mir selbst (Tabelle 9, 10, 7 und 2) enthalten, ist durch die in nachfolgender Tabelle verzeichneten Werte von x und U' gegeben.

Tabelle 12.

x	U'	x	U'
0·000080	20430	0·00125	18540
0·000160	20150	0·00250	18100
0·000240	19900	0·00500	17760
0·000320	19660	0·01	17600
0·000400	19400	0·02	17360
0·000625	18990	0·03	17200

x	U'	U'	x
0·04	17060	0·4	8630
0·05	16900	0·45	7680
0·06	16710	0·5	6730
0·07	16460	0·55	5810
0·08	16200	0·6	4870
0·09	15910	0·65	4060
0·1	15610	0·7	3280
0·15	14170	0·75	2600
0·2	12940	0·8	1970
0·25	11880	0·85	1420
0·3	10710	0·9	930
0·35	9650	0·95	450

Aus diesen Zahlen habe ich ferner die U_i-Werte nach dem Ausdruck $U_i = xU'$ berechnet:

Tabelle 13.

x	U_i	x	U_i	x	U_i
0·05	850	0·4	3450	0·75	1950
0·1	1560	0·45	3460	0·8	1580
0·15	2130	0·5	3370	0·85	1210
0·2	2600	0·55	3200	0·9	830
0·25	2970	0·6	2920	0·95	430
0·3	3210	0·65	2620		
0·35	3380	0·7	2300		

Die erste Hälfte ($x < 0·5$) der U_1-Kurve (Kurve der differentialen Lösungswärme der Schwefelsäure) ist bestimmt nach Formel (11):

$$U_1 = U' + x(1-x)\frac{dU'}{dx}$$

durch graphische Konstruktion. Für $x > 0·5$ habe ich die U_1-Kurve nach dem Ausdruck:

$$U_1 = \frac{U_i - (1-x)U_2}{x}$$

(vergleiche Formel (4)) berechnet, indem ich folgende U_2-Werte nach Tabelle 1 interpolierte.

Tabelle 14.

x	U_2	x	U_2
0·95	8050	0·7	7010
0·9	7870	0·65	6690
0·85	7700	0·6	6300
0·8	7490	0·55	5730
0·75	7280	0·5	4850

Es ergaben sich dabei die in Tabelle 15 verzeichneten Werte für U_1.

Tabelle 15.

x	U_1	x	U_1	x	U_1
0·0001	20050	0·06	15520	0·45	2960
0·0002	19500	0·07	14870	0·5	1890
0·0005	18500	0·08	14260	0·55	1160
0·001	17980	0·09	13620	0·6	670
0·002	17630	0·1	12970	0·65	460
0·005	17400	0·15	10890	0·7	290
0·01	17250	0·2	9010	0·75	173
0·02	16980	0·25	7520	0·8	102
0·03	16740	0·3	6230	0·85	64
0·04	16460	0·35	5070	0·9	47
0·05	16070	0·4	4040	0·95	28

Die zweite Hälfte der U_2-Kurve wurde nach dem Ausdruck:

$$U_2 = \frac{U_i - x U_1}{1 - x}$$

in ganz entsprechender Weise berechnet wie U_1 nach dem oben benutzten, indem die Zahlen den Tabellen 13 und 15 entnommen wurden. Die Resultate U_2 sind in Tabelle 16 verzeichnet, wo ebenfalls die Werte U_2(R.) von Rümelin (S. 698), der die differentialen Lösungswärmen direkt bestimmte, angeführt sind. Wenn wir von der konzentriertesten Lösung ($x = 0·3$) absehen, ist die Übereinstimmung eine gute.

Tabelle 16.

x	U_2	U_2 (R.)	x	U_2	U_2 (R.)
0·05	50	46	0·3	1910	1810
0·1	280	275	0·35	2470	
0·15	580	630	0·4	3060	
0·2	1000	985	0·45	3880	
0·25	1450	1415	0·5	4850	

Eine graphische Darstellung der differentialen Kurven neben den entsprechenden Kurven für die Affinität findet sich S. 722.

4. Die Temperaturänderung der Mischungswärme.

Die Änderung der integralen Lösungswärmen berechnet sich einfach aus den spez. Wärmen, die von Biron (loc. cit.) bestimmt worden sind. So haben wir:

$$\frac{dU'}{dT} = C' - C = D,$$

wo C' und C die Wärmekapazität von $H_2SO_4 + n H_2O$, bzw. in freiem und in gemischtem Zustande. Die Werte von D sind in Tabelle 17 angeführt.

Besonders wichtig ist die Änderung der differentiellen Lösungswärmen U_1 mit der Temperatur. Diese Änderung berechnet sich nach Formel (19), bei welcher Berechnung der Differentialquotient $\frac{dD}{dx}$ graphisch ermittelt wurde. Die Werte von $\frac{dU_1}{dx}$ sind in Tabelle 17 verzeichnet und in Fig. 4 (S. 725) graphisch dargestellt.

Tabelle 17.

x	D	$\frac{dD}{dx}$	$x(1-x)\frac{dD}{dx}$	$\frac{dU_1}{dx}$
0·001	27·0	— 3600	— 3·6	23·4
0·002	25·1	— 1200	— 2·4	22·7
0·003	24·1	— 1000	— 3·0	21·1
0·004	23·3	— 750	— 3·0	20·3
0·005	22·6	— 650	— 3·2	19·4
0·006	22·1	— 550	— 3·3	18·8
0·007	21·6	— 500	— 3·5	18·1
0·008	21·0	— 450	— 3·6	17·4
0·009	20·5	— 450	— 4·1	16·4
0·01	20·1	— 400	— 4·0	16·1
0·02	17·0	— 280	— 5·5	11·5
0·03	14·3	— 240	— 7·0	7·3
0·04	12·2	— 170	— 6·5	5·7
0·05	10·9	— 90	— 4·3	6·6
0·06	10·4	— 10	— 0·6	9·8
0·07	10·6	+ 30	+ 2·0	12·6
0·08	11·1	+ 60	+ 4·4	15·5
0·09	11·8	+ 60	+ 5·0	16·8
0·10	12·4	+ 55	+ 5·0	17·4
0·12	13·6	+ 40	+ 4·2	17·8
0·14	14·1	+ 10	+ 1·2	15·3
0·16	13·9	— 30	— 4·0	9·9
0·18	13·3	— 40	— 5·9	7·4
0·2	12·6	— 40	— 6·4	6·2
0·3	8·0	— 40	— 8·4	— 0·4
0·4	3·5	— 40	— 9·6	— 6·1
0·5	— 0·5	0 (?)	0 (?)	— 0·5(?)
0·6	+ 0·4	— 9	+ 2·2	+ 2·6
0·7	+ 1·3	— 6	+ 1·3	+ 2·6
0·8	+ 1·5	— 2	— 0·3	+ 1·2
0·9	+ 1·0	— 6	— 0·5	+ 0·5

II. Die Mischungsaffinität.

1. Elektromotorische Messungen.

Unter den verschiedenen Vorgängen, die zu einer Bildung oder Zerlegung der Schwefelsäure führen, und die elektromotorisch verfolgt

werden können, habe ich die Reduktion des Merkurosulfats durch Wasserstoff nach dem Schema:

$$H_2 + Hg_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 + 2\,Hg$$

als besonders geeigneten Vorgang gewählt. Wenn man eine Kette, die folgendermassen:

$$H \mid H_2SO_4,\ Hg_2SO_4 \mid Hg$$

zusammengestellt ist, aufbaut, so wird der stromliefernde Vorgang durch das obige Schema dargestellt, und seine Affinität durch die E. K. der Kette gemessen.

Die Einrichtung der verwandten Elemente entsprach ganz dem früher[1]) beschriebenen Wasserstoff—Quecksilberoxydelement. Das Quecksilbersulfat wurde nach Hulett[2]) dargestellt. Es wurde nach der Kompensationsmethode mit Rheostatwiderständen und Galvanometer gemessen.

In Tabelle 18 sind die Resultate verzeichnet. Die Konzentration x ist als Molenbruch Schwefelsäure angegeben. In der ersten Kolonne steht die Temperatur, in der zweiten die direkt gefundene E. K. (Mittelwert von 3 oder 4 Elemente). p_{H_2O} ist der Dampfdruck der Lösung, p_H der daraus mittels des Barometerstandes B berechnete Wasserstoffdruck; $\Delta_1\pi$ ist die Korrektion, die eingeführt werden muss, um die Zahlen auf Atmosphärendruck umzurechnen, und die nach dem Ausdruck:

$$\Delta_1\pi = {}^1/_2\,RT.\ln\frac{760}{B - p_{H_2O}}$$

berechnet ist. π bedeutet schliesslich die korrigierte E. K.

Tabelle 18.

t	$\pi_{\text{unkorr.}}$	p_{H_2O}	p_H	$\Delta_1\pi$	π
			$x = 0.0000868.$		
15·7	0·8239	12·4	754·6	+ 0·0001	0·8240
25·7	0·8241	24·5	742·5	0·0002	0·8243
37·8	0·8239	48·7	718·3	0·0007	0·8246
49·5	0·8233	89·7	677·3	0·0016	0·8249
64·1	0·8215	179·7	587·3	0·0037	0·8259
79·9	0·8170	353·4	413·6	0·0093	0·8263
			$x = 0.0002710.$		
15·7	0·7924	12·4	754·6	+ 0·0001	0·7925
25·7	0·7925	24·5	742·5	0·0002	0·7927
37·8	0·7923	48·7	718·3	0·0007	0·7930
49·5	0·7917	89·7	677·3	0·0016	0·7933
64·1	0·7902	179·7	587·3	0·0037	0·7939
79·9	0·7856	353·4	413·6	0·0093	0·7949

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 84 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 49, 483 (1904).

t	$\pi_{unkorr.}$	p_{H_2O}	p_H	$\varDelta_1 \pi$	π
			$x = 0.001121.$		
13·7	0·7495	11·7	762·8	− 0·0001	0·7494
25·2	0·7491	23·8	750·7	+ 0·0002	0·7493
35·7	0·7486	43·4	731·1	0·0005	0·7491
47·8	0·7475	86·2	688·3	0·0010	0·7485
59·9	0·7458	148·2	626·3	0·0028	0·7486
82·1	0·7424	386·2	388·3	0·0103	0·7527
			$x = 0.004987.$		
13·7	0·7156	11·7	762·8	− 0·0001	0·7155
25·2	0·7142	23·7	750·8	+ 0·0002	0·7144
35·7	0·7127	43·2	731·3	0·0005	0·7132
47·8	0·7106	85·9	688·6	0·0010	0·7116
59·9	0·7076	147·6	626·9	0·0028	0·7104
82·1	0·7030	384·8	389·7	0·0102	0·7132
			$x = 0.02175.$		
13·9	0·6403	10·5	765·5	− 0·0001	0·6402
25·7	0·6370	21·8	754·2	+ 0·0001	0·6371
37·4	0·6328	42·5	733·5	0·0005	0·6333
49·4	0·6284	79·5	696·5	0·0011	0·6295
60·5	0·6242	135·7	640·3	0·0025	0·6267
70·9	0·6195	215·9	560·1	0·0045	0·6240
80·2	0·6134	317·9	458·1	0·0073	0·6207
			$x = 0.08010.$		
15·6	0·6009	9·3	743·2	0·0003	0·6012
26·1	0·5981	18·0	734·5	0·0005	0·5986
37·0	0·5949	33·9	718·6	0·0008	0·5957
48·7	0·5912	62·9	689·6	0·0013	0·5925
60·8	0·5867	113·7	638·8	0·0025	0·5892
73·8	0·5809	203·1	549·4	0·0048	0·5857
			$x = 0.1110.$		
15·6	0·5695	7·1	745·4	0·0003	0·5698
26·1	0·5669	13·9	738·6	0·0004	0·5673
37·0	0·2640	26·3	726·2	0·0006	0·5646
48·7	0·5606	49·3	703·2	0·0011	0·5617
60·8	0·5562	89·9	662·6	0·0020	0·5582
73·8	0·5504	162·6	589·9	0·0038	0·5542
			$x = 0.2014.$		
16·6	0·4996	2·8	761·5	− 0·0001	0·4995
28·4	0·4970	6·1	758·2	0·0000	0·4970
40·8	0·4941	12·8	751·5	+ 0·0002	0·4943
55·6	0·4901	28·7	735·6	0·0005	0·4906
70·2	0·4853	58·3	706·0	0·0011	0·4864

Die abnorm hohen negativen Temperaturkoeffizienten bei $\pi_{\text{unkorr.}}$ rühren vom steigenden Dampfdruck der Lösungen her und verschwinden, wenn $\Delta_1\pi$ eingeführt wird. Aus verschiedenen Gründen sind die Messungen bei den höchsten Temperaturen nicht so genau, wie bei den niedrigern und sind deshalb bei der weitern Bearbeitung der Zahlen ausgeschlossen worden.

Die π-Werte gelten, wie erwähnt, für den Wasserstoffdruck von einer Atmosphäre. Wenn wir die Zahlen auf die konstante Konzentration des Wasserstoffes bei 0° und 760 mm *Hg* umrechnen, so müssen wir noch folgendes Korrektionsglied einfügen:

$$\Delta_2\pi = {}^1\!/_2 RT \ln \frac{T}{273},$$

das, für verschiedene Temperaturen ausgerechnet, folgende Werte ergibt:

Tabelle 19.

t	$\Delta_2\pi$
10°	0·0005
20	0·0009
30	0·0014
40	0·0018
50	0·0023
60	0·0028

Daraus ergeben sich dann für konstante Konzentration unter den genannten Bedingungen:

Tabelle 20.

x	10°	20°	30°	40°	50°
0·0000868	0·8243	0·8250	0·8258	0·8265	0·8272
0·0002710	0·7929	0·7935	0·7942	0·7949	0·7956
0·001121	0·7499	0·7502	0·7506	0·7507	0·7508
0·004987	0·7164	0·7158	0·7153	0·7145	0·7137
0·02175	0·6717	0·6696	0·6676	0·6657	0·6634
0·04255	0·6420	0·6396	0·6370	0·6346	0·6318
0·08010	0·6029	0·6009	0·5989	0·5965	0·5945
0·1110	0·5715	0·5697	0·5677	0·5666	0·5637
0·2014	0·5013	0·4996	0·4980	0·4963	0·4945

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, ist $\frac{d\pi}{dT}$ von der Konzentration in hohem Masse abhängig, aber bei derselben Konzentration beinahe konstant. Wenn wir die π-Werte auf Kalorien umrechnen, so finden wir, dass die Affinität des betrachteten Vorganges für ein Mol Schwefelsäure zwischen 0 und 50° durch folgende Zahlen dargestellt werden kann

Tabelle 21.

x	A
0·0000868	38070 + 3·4 t
0·000271	36620 + 3·2 t
0·001121	34640 + 1·2 t
0·004987	33140 — 2·6 t
0·02175	31140 — 9·6 t
0·04255	29800 — 12·0 t
0·08010	27970 — 9·8 t
0·1110	26490 — 8·6 t
0·2014	23240 — 7·6 t

Die $\frac{d\pi}{dT}$-Kurve hat bei $x =$ ca. 0·045 ein Minimum und geht bei $x =$ ca. 0·002 durch Null. Hier muss dann auch A und U gleich werden.

2. Dampfdruckmessungen.

Die genauesten Dampfdruckmessungen von Schwefelsäurelösungen sind von G. Tammann[1]) und von Dieterici[2]) bei bzw. 100 und 0° ausgeführt. Aus den angeführten Werten habe ich die folgenden reduzierten Dampfdrucke berechnet:

Tabelle 22.

$t = 0°$		$t = 100°$	
x	Π	x	Π
0	1	0	1
0·01081	0·982	0·00892	0·983
0·01891	0·964	0·01768	0·965
0·03315	0·927	0·03475	0·917
0·04435	0·880	0·05121	0·863
0·06390	0·793	0·06717	0·805
0·08117	0·701	0·08257	0·739
0·09155	0·639	0·09749	0·675
0·1282	0·450	0·1259	0·548
0·1451	0·363		
0·1739	0·261		
0·2259	0·123		
0·2857	0·0355		

Mittels des in Fig. 1 dargestellten Apparates[3]) habe ich Dampfdruckmessungen bei 20 und 30° ausgeführt, um die Änderungen der reduzierten Dampfdrucke mit der Temperatur bestimmen zu können.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 42 (1888).
[2]) Wied. Ann. 50, 47 (1893).
[3]) Die Methode ist in der Originalarbeit ausführlich beschrieben.

Bei diesen Versuchen, in welchen dieselben Schwefelsäurelösungen verwandt wurden, wie bei den elektromotorischen Messungen, erhielt ich die in Tabelle 23 angeführten Werte.

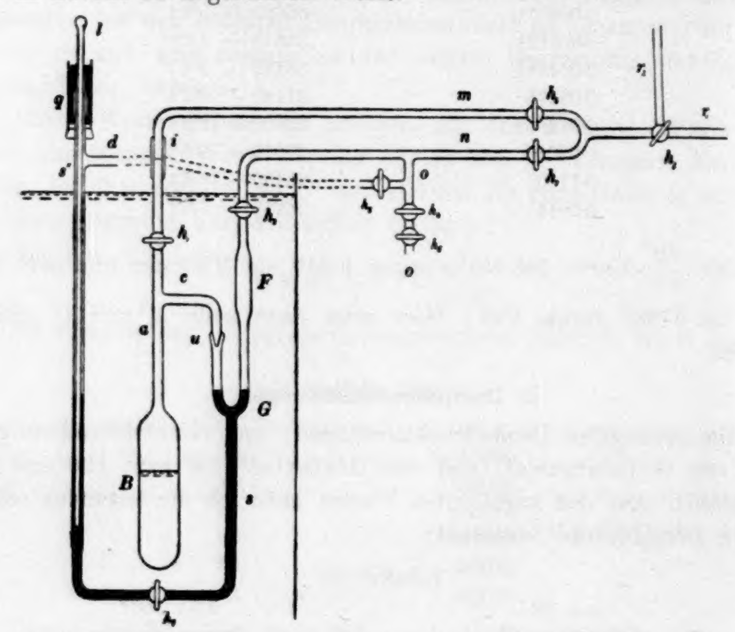


Fig. 1.

Tabelle 23.

x	$\Pi (t = 20°)$	$\Pi (t = 30°)$
0·02175	0·959	0·961
0·04255	0·878	0·880
0·08010	0·716	0·718
0·1110	0·545	0·563
0·2014	0·201	0·217
0·2742	0·068	0·074

Fig. 2 enthält die graphische Darstellung der Π-Kurven bei den vier Temperaturen und gibt in übersichtlicher Weise die Dampfdruckdaten der Schwefelsäurelösungen wieder. Wenn wir die Temperaturkurven der reduzierten Dampfdrucke bei konstanter Konzentration aufzeichnen, so ergibt sich — wie es auch theoretisch notwendig ist —, dass die Kurven zur Temperaturachse gekrümmt sind, dass, mit andern Worten, $\frac{d\Pi}{dT}$ bei niedriger Temperatur grösser ist, als bei höherer. Wie aus der Figur ersichtlich ist, hat dieser Koeffizient durchaus positive Werte,

was der **Kirchhoffschen** Dampfdruckformel gemäss auf positive Verdünnungswärme schliessen lässt.

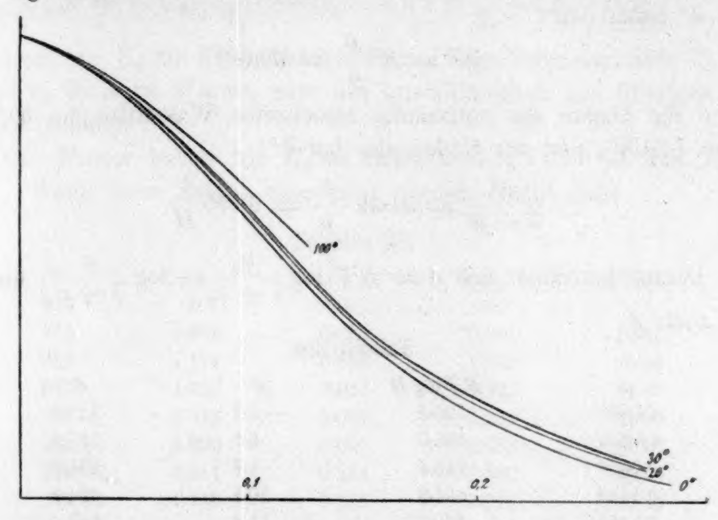


Fig. 2.

Die Berechnung der Affinität aus den Dampfdrucken lässt sich nur bei den einigermassen konzentrierten Lösungen durchführen, weil ein kleiner Fehler in den Messungen bei den verdünntern gar zu viel ins Gewicht fällt. Da der Wasserdampf von den Gasgesetzen abweicht, und zwar wegen der Bildung von Doppelmolekülen, ist nicht die einfache Formel, sondern die Formel (26) zu verwenden. Diese wird am besten in folgender Weise umgeformt: Aus $A = RT \log \frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)}$ und $\Pi = \frac{(1-\alpha^2)\alpha_0^2}{(1-\alpha_0^2)\alpha^2}$ ergibt sich:

$$\frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)} = \frac{1}{\Pi} \cdot \frac{\alpha_0(1+\alpha)}{\alpha(1+\alpha_0)}$$

und somit:

$$A = -RT \log \Pi + RT \log \frac{\alpha_0}{1+\alpha_0} - RT \log \frac{\alpha}{1+\alpha}.$$

Setzen wir nun:

$$p^2_{H_2O} = K' p_{H_4O_2} \quad \text{und:} \quad p_{H_2O} = p \cdot \frac{2\alpha}{1+\alpha}, \quad p_{H_4O_2} = p \frac{1-\alpha}{1+\alpha},$$

so ergibt sich:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{K}{4p}.$$

Die Dissociationskonstante K', mittels der α berechnet werden kann, ist nun von Bose[1]) nach Versuchen von Kornatz bestimmt. Bei 0° haben wir:

$$K'' = K' \frac{\delta}{4} = 39{\cdot}027,$$

wo δ die Dichte des vollständig associierten Wasserdampfes bedeutet ($\delta = 1{\cdot}2432$), und wir finden also bei 0°:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = 31{\cdot}39 \cdot \frac{1}{p} = 6{\cdot}795 \frac{1}{\Pi}.$$

Daraus berechnet sich $\Delta = RT\left[\log\frac{\alpha_0}{1+\alpha_0} - \log\frac{\alpha}{1+\alpha}\right]$ und somit auch A.

Tabelle 24.

x	$-RT\log\Pi$	Δ	A
0·0639	125·8	— 3·7	122·1
0·0812	193·0	5·4	187·6
0·0916	243·4	6·6	236·8
0·1282	434·3	10·2	424·1
0·1451	549·7	11·8	537·9
0·1739	729·7	13·8	715·9
0·2259	1140	16·5	1124
0·2857	1672		

Aus den Daten für 30 und 100° berechnen sich folgende Temperaturkoeffizienten:

Tabelle 25.

x	$\frac{dA}{dT}$ (0—30°)	$\frac{dA}{dT}$ (0—100°)
0·064	0·3	0·21
0·081	0·4	0·25
0·092	0·2	0·20
0·128	0·3	0·28

3. Bestimmung der Mischungsaffinität mittels der Gefrierpunktskurven und der thermischen Daten.

Bei dieser in dem theoretischen Teil näher entwickelten Methode handelt es sich zunächst um die Bestimmung der Kristallisationsaffinität der beiden Komponenten: Wasser und Schwefelsäure. Wie ebenfalls früher erwähnt ist, lässt sich die Berechnung der Mischungsaffinität auch auf die Daten für eine kristallinische Verbindung der Komponenten basieren, was in diesem Falle für das Monohydrat $H_2SO_4 . H_2O$ durchgeführt worden ist.

[1]) Z. f. Elektroch. **14**, 269 (1908).

Die Kristallisationsaffinität eines Stoffes wird nach der Formel[1]):

$$A = -U_0 \frac{T - T_0}{T_0} - (c_1 - c_2)\left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0)\right]$$

berechnet, wo U_0 die Kristallisationswärme beim Schmelzpunkte T_0 und c_1 und c_2 die spez. Wärme, bzw. des kristallinischen und flüssigen Zustandes bedeutet.

Für Wasser haben wir $U_0 = 79{\cdot}96$, $c_1 - c_2 = -0{\cdot}5$ und $T_0 = 273^0$. Wenn diese Zahlen eingeführt werden, ergibt sich:

Tabelle 26.

T	a	b	A	A Mol.
273	0	0	0	0
271	0·586	0·005	0·581	10·46
269	1·174	0·015	1·159	20·86
267	1·757	0·034	1·723	31·01
265	2·343	0·061	2·282	41·08
263	2·929	0·095	2·834	51·01
261	3·514	0·134	3·380	60·84
259	4·100	0·184	3·916	70·49

a ist das erste, b das zweite Glied in der Formel für A.

Zur Berechnung der Kristallisationsaffinität der Schwefelsäure müssen wir die Schmelzwärme kennen. Diese Grösse ist mehrfach bestimmt worden, und zwar mit den folgenden Resultaten (molekulare Schmelzwärme):

Berthelot[2])	860 kal.
Pickering[3])	2350 „
Hantzsch[4])	2248 „
Knietsch[5])	2236 „

Hantzsch hat seinen Wert aus der Gefrierpunktserniedrigung der reinen Schwefelsäure durch gewisse „normale" Stoffe nach der van 't Hoffschen Formel berechnet. Er stimmt anscheinend sehr gut mit der Bestimmung von Knietsch überein. Insofern die bei Hantzsch vorhandenen Erläuterungen über die Knietschschen Versuche richtig sind, lässt sich doch hiernach den Wert 2236 nicht ableiten.

Knietsch hat drei Bestimmungen ausgeführt. Es wurde erstens flüssige Schwefelsäure von der Temperatur 22—23°, zweitens kristallisierte Säure von 0° und drittens kristallisierte Säure von —20° in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 371 (1906).
[2]) Compt. rend. **78**, 716 (1874).
[3]) Proc. Roy. Soc. **49**, 11 (1891).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 262 (1907).
[5]) Angegeben in der zitierten Abhandlung von Hantzsch.

viel Wasser bei 22—23° gelöst. Dadurch erhielt er folgende Wärmetönungen für ein g der Säure:

1. 186·71 kal. } 25·34
2. 161·37 „ } 5·36.
3. 156·01 „

Aus der Differenz 5·36 der beiden letztgenannten Messungen berechnet er die spezifische Wärme der kristallisierten Säure: 0·2665. Die Differenz 25·34 gibt offenbar die Wärmemenge an, die absorbiert wird, wenn 1 g der kristallisierten Säure von 0° bis zum Schmelzpunkte erwärmt wird, bei dieser Temperatur geschmolzen und die flüssige Säure dann bis zur Versuchstemperatur, 22—23°, erhitzt wird. Wir finden für die Schmelzwärme W somit folgenden Ausdruck:

$$W = 25{\cdot}34 - (0{\cdot}2665 \,.\, 10{\cdot}5 + 0{\cdot}330 \,.\, 12{\cdot}5)$$

oder:

$$W = 18{\cdot}41$$

beim Schmelzpunkte. Dieser Wert weicht von dem von Knietsch berechneten erheblich ab und stimmt mit dem Hantzschschen Wert 22·94 für ein g gar nicht überein.

Auch zwischen den Werten von Pickering — 24·03 für ein g — und demjenigen von Knietsch ist der Unterschied sehr gross. Wenn wir nun suchen, diese Abweichungen zu erklären und die Bedeutung der Versuchsergebnisse zu beurteilen, so haben wir in erster Reihe die Reinheit der benutzten Präparate zu berücksichtigen. Zu diesem Zwecke denken wir uns, dass wir eine Säure benutzen, deren Wassergehalt z. B. 1‰ beträgt, und dass diese zu 0° abgekühlt wird. Eine Säure, die bei 0° mit kristallisierter Säure im Gleichgewicht ist, enthält[1]): 97·75% H_2SO_4. Es muss daher bei 0° eine gewisse Menge einer Säure von dieser Zusammensetzung flüssig bleiben, und diese Menge berechnet sich leicht aus dem Wassergehalt zu: 4·8%. Ein Fehler in der Zusammensetzung der verwendeten Schwefelsäure kommt also mit einem etwa fünfzigmal grössern Fehler in der Schmelzwärme wieder, und zwar werden die Verunreinigungen der Säure eine Erniedrigung der Schmelzwärme verursachen.

Daraus erklärt sich das sehr merkwürdige Resultat, das Berthelot gefunden hat. Es genügt die Annahme, dass die verwendete Säure etwas mehr als 1% Wasser enthalten habe.

Zur Klärung der Frage stellte ich nun einige Versuche an, bei denen die früher erwähnte Säure vom Schmelzpunkte 10·49° benutzt wurde, die teils in flüssigem, teils in kristallisiertem Zustand in Wasser

---

[1]) Siehe weiter unten.

gelöst wurde. Die Versuche mit flüssiger Säure sind früher erwähnt und deren Resultate in Tabelle 3 angegeben. Unter $U_{fl.}$ sind die hier gefundenen Wärmetönungen nochmals angeführt neben den Ergebnissen ganz analoger Versuche mit kristallisierter Säure, die auf 0° abgekühlt war.

Tabelle 27.

Nr.	Δt	$U_{kr.}$	$U_{fl.}$	W'
1	1·0385	15420	18560	3140
2	0·9820	14570	17660	3090
3	0·9695	14390	17470	3080
4	0·9630	14310	17400	3090
5	0·9615	14310	17380	3070
			Mittel:	3095

Der Mittelwert 3095 kal. enthält die Wärmemenge, die zur Erwärmung der kristallisierten Säure und des Glasgefässes von 0 bis 17° nötig ist. Die spezifische Wärme der kristallisierten Säure beträgt nach Knietsch $0·267 \times 98·1 = 26·6$ (s. o.) und Pickering[1]) $0·282 \times 98·1 = 27·6$, während die Berechnung aus den Atomwärmen: $2 \times 2·3 + 5·4 + 4 \times 4·0 = 26·0$ ergibt. Als Mittelwert finden wir somit $c_2 = 26·6$. Die Abkühlungswärme der Säure berechnet sich dann zu $26·6 \times 17 = 452$ kal., die des Glases zu 55 kal. Die Schmelzwärme der Schwefelsäure bei 17° ergibt sich nach diesen Berechnungen zu 2590 kal.

Die spezifische Wärme der flüssigen Säure beträgt nach:

Pickering[1]):	0·336
Marignac[2]):	0·330
Cattaneo[3]):	0·332
Biron[4]):	0·335
Mittel:	0·334

und der Unterschied der Molekularwärme hat hiernach den Wert $c_1 - c_2 = 6·1$. Der vollständige Ausdruck für die Schmelzwärme wird somit:

$$W = 2485 + 6·1\,t.$$

Der Wert beim Schmelzpunkte ist etwa 8% höher als der von Pickering gefundene. Der Unterschied lässt sich erklären durch die Annahme eines Gehalts von etwa 1·2‰ Wasser in dem von Pickering benutzten Präparate. Um den Einfluss geringer Wassermengen direkt

[1]) Proc. Roc. Soc. **49**, 11 (1891).
[2]) Lieb. Ann. Suppl. 1872, 335.
[3]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer 398.
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 125 (1905).

zu prüfen, bestimmte ich die Schmelzwärme einer Säure, die 0·3 % Wasser enthielt, in derselben Weise wie oben beschrieben für die reine Säure. Dabei ergab sich der Wert 2080 kal., also ein um 510 kal. kleinerer Wert als für die reine Säure, und diese Erniedrigung stimmt ungefähr mit der berechneten überein.

Wir können nun mittels der hier angegebenen Daten die Schmelzaffinität der Schwefelsäure nach dem oben angeführten Ausdruck berechnen, indem wir für U_0 2550, für $c_1—c_2$ 6·1 und für T_0 den Wert $273^0 + 10·49$. Die Ergebnisse der Berechnung finden sich in Tabelle 28, wo *a* und *b* dieselbe Bedeutung haben wie in Tabelle 26.

Tabelle 28.

T	*a*	*b*	*A*
278	49·12	0·31	48·8
273	94·10	1·19	92·9
268	139·1	2·61	136·5
263	184·0	4·65	179·3
258	229·1	7·21	221·0
253	274·0	10·37	263·6

Für das Schwefelsäuremonohydrat $H_2SO_4 . H_2O$ liegen vier Bestimmungen der Schmelzwärme vor, und zwar die folgenden:

Berthelot[1])	3680 kal.
Hammerl[2])	3420 „
„	3536 „
Pickering[3])	3920 „

Auch hier war eine Neubestimmung notwendig. Ich arbeitete in ganz ähnlicher Weise wie bei der Schwefelsäure, indem ich die Versuche, die in Tabelle 4 mitgeteilt sind, mit kristallisiertem Hydrat wiederholte:

Tabelle 29.

Nr.	Δt	$U_{kr.}$	$U_{fl.}$	W'
1	0·4400	6540	11850	5310
2	0·3795	5640	10940	5300
3	0·3655	5430	10780	5350
			Mittel:	5320

Zur Berechnung der Abkühlungswärme ging ich von der Annahme aus, dass die Molekularwärme des Wassers im festen Hydrat 6 kal. beträgt. Nach Pickering ist nämlich für die spezifische Wärme 0·227 gefunden, aber dieser Wert gibt die Molekularwärme 26·4, also einen

[1]) Compd. rent. **78**, 716 (1874).
[2]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **72**, II, 11 (1875).
[3]) Proc. Roy. Soc. **49**, 11 (1891).

kleinern Wert als die Molekularwärme der reinen Schwefelsäure. Dies Ergebnis ist sehr unwahrscheinlich, weil sonst bei Hydraten die Molekularwärme des Wassers zwischen 6 und 10 liegende Werte erweisen. Ich habe den kleinen Wert angenommen, da dieser von dem Pickeringschen am wenigsten abweicht, und weil das Wasser im Schwefelsäurehydrat sicher sehr fest gebunden ist.

Für die Abkühlungswärme der Säure finden wir nun mittels dieser Zahl 655 kal., für das Glasgefäss 55 kal. und für die Schmelzwärme bei 17° mithin: $W = W' - 710 = 4610$ kal. Wenn wir die spezifische Wärme des flüssigen Hydrates, deren Wert nach Pickering und Biron 0·443 beträgt, berücksichtigen, ergibt sich:

$$W = 4290 + 18{\cdot}8\,t.$$

Auch dieser Ausdruck gibt höhere Werte als von Pickering gefunden. Da der von ihm angegebene Schmelzpunkt 8·53° etwa 0·1° zu niedrig ist, liegt ja auch hier die Möglichkeit vor, dass er nicht die Verbindung in ganz reinem Zustande in den Händen gehabt hat.

Das von mir benutzte Präparat war aus 1200 g reiner Säure und etwas weniger als die äquivalente Menge Wasser dargestellt. Das Gemisch wurde in einem Platinkalorimeter auf etwa 3° abgekühlt, und dann durch Impfung die Kristallisation hervorgerufen. Es wurde nun durch Zusatz von Wasser und Schwefelsäure der Mischung maximaler Schmelzpunkt aufgesucht, der sich zu 8·62° (a. d. Wasserstoffskala) ergab.

Zur Berechnung der Affinität benutzen wir die Werte $U_0 = 4450$, $c_1 - c_2 = 18{\cdot}8$, $T_0 = 281{\cdot}6$, wobei folgende Werte erhalten werden.

Tabelle 30.

T	a	b	A
278	56·7	0·2	56·5
273	135·8	2·3	133·5
268	214·8	6·1	208·7
263	293·8	11·7	282·1
258	372·8	19·0	353·8
253	451·8	28·1	423·7

Wir gehen nun zur Besprechung der Gefrierpunktskurven über, mittels welcher die Mischungsaffinität nach den oben angeführten A-Werten zu berechnen ist. Für die Eiskurve habe ich die Bestimmungen von Pickering[1]) und von Jones[2]) benutzt, die wenigstens bei den ver-

[1]) Zeitschr. f: physik. Chemie 7, 392 (1891).

[2]) „Hydrates in aqueous solution" 97—98 (Washington 1907).

dünnten Lösungen gut übereinstimmen. Die Werte sind nach den verschiedenen Konzentrationsangaben auf der x-Skala umgerechnet[1]) und die Mittelwerte genommen:

Tabelle 31.

t	$x(P)$	$x(J)$	Mittel
$-2°$	0·0095	0·0093	0·0094
4	0·0178	0·0178	0·0178
6	0·0243	0·0238	0·0241
8	0·0302	0·0290	0·0296
10	0·0356	0·0342	0·0349
12	0·0404	0·0387	0·0396
14	0·0448	0·0428	0·0438

Wenn wir die hier angeführten zusammengehörigen Werte von t und x mit den entsprechenden in Tabelle 26 angegebenen A-Werten kombinieren, so haben wir sofort die differentiale Mischungsaffinität $A_2^{(t)}$ des Wassers bei der einschlägigen Temperatur und Konzentration. Um die Mischungsaffinität bei einer andern für alle Lösungen gemeinsamen Temperatur berechnen zu können, benutzen wir die Gleichung:

$$T.\frac{dA_2}{dT} = A_2^{(t)} - U_2,$$

wo die differentiale Lösungswärme U_2 des Wassers, die von der Temperatur als unabhängig angesehen wird, nach der Gleichung:

$$U_2 = \frac{x}{1-x}(U' - U_1)$$

berechnet wird. Die Werte von U' und U_1 sind in Tabelle 12 und 15 verzeichnet.

Tabelle 32.

x	$U' - U_1$	$\frac{x}{1-x}$	U_2
0·0094	360	0·0095	3·4
0·0178	380	0·0181	6·9
0·0241	420	0·0247	10·4
0·0296	470	0·0305	14·3
0·0349	520	0·0362	20·4
0·0396	590	0·0409	24·2
0·0438	660	0·0459	30·2

[1]) In der Zusammenstellung der kryoskopischen Daten im „Landolt-Börnstein-Meyerhoffer" hat W. A. Roth die Konzentrationsangaben Jones' in fehlerhafter Weise berechnet.

Aus $A_2^{(t)}$ und U_2 berechnen wir nun die Temperaturänderung der Mischungsaffinität $\frac{dA_2}{dT}$ und die Korrektion ΔA_2, die zu $A_2^{(t)}$ hinzu addiert werden muss, um den Wert der Mischungsaffinität A_2 bei 0° zu erhalten.

Tabelle 33.

x	$A_2^{(t)}$	$A_2^{(t)} - U_2$	$\frac{dA_2}{dT}$	ΔA_2	A_2
0·0094	10·46	7·1	0·026	0·05	10·51
0·0178	20·86	14·0	0·052	0·21	21·07
0·0241	31·01	20·6	0·077	0·46	31·47
0·0296	41·08	26·8	0·101	0·81	41·89
0·0349	51·01	30·6	0·117	1·17	52·18
0·0396	60·84	36·6	0·141	1·69	62·53
0·0438	70·49	40·3	0·152	2·13	72·62

Bei der Schwefelsäure habe ich die Gefrierpunktsbestimmungen von Pickering[1]) benutzt. Die nötigen Daten, die in ganz entsprechender Weise wie bei dem Wasser bestimmt sind, habe ich in Tabelle 34 für die Temperatur $t = 0$ zusammengestellt.

Tabelle 34.

x	t	$A_1^{(t)}$	$A_1 - U_1$	$\frac{dA_1}{dT}$	ΔA_1	A_1
0·952	5	48·81	22	0·079	− 0·40	48·4
0·915	0	92·91	53	0·205	0·00	92·9
0·880	− 5	136·5	84	0·314	1·6	138·1
0·848	− 10	179·3	114	0·433	4·3	183·6
0·816	− 15	221·9	136	0·520	7·8	229·7
0·786	− 20	263·6	147	0·580	11·6	275·2

Ebenfalls bei dem Hydrat $H_2SO_4 . H_2O$ habe ich Pickerings Bestimmungen der Gefrierpunktskurve benutzt. Die differentiale Lösungswärme des Hydrats ist nach der Gleichung berechnet:

$$U_3 = U_1 + U_2 - 2\,U_K,$$

wo U_K gleich U_t bei der Konzentration $x = 0·5$, also $= 6720$ kal. (s. Tab. 2) ist.

Tabelle 35.

x	t	U_3	$A_3^{(t)}$	$A_3^{(t)} - U_3$	$\frac{dA_3}{dT}$	ΔA_3	A_3
0·370	− 20	510	423·7	− 86	− 0·34	− 6·9	416·9
0·379	− 15	440	353·8	86	0·34	5·1	348·7
0·391	− 10	370	282·1	88	0·34	3·4	278·7
0·405	− 5	290	208·7	81	0·31	1·6	207·1

[1]) Journ. Chem. Soc. 57, 331 (1890).

x	t	U_s	$A_3^{(t)}$	$A_3^{(t)} - U_s$	$\frac{dA}{dT}$	ΔA_s	A_s
0·424	0	200	133·5	66	0·25	0	133·5
0·450	5	80	56·5	24	0·09	+ 0·5	57·0
0·500	8·62	0	0	0	0	0	0
0·554	5	90	56·5	34	0·12	+ 0·6	57·1
0·589	0	180	133·5	46	0·17	0	133·5
0·616	− 5	260	208·7	51	0·19	− 1·0	207·7
0·639	− 10	350	282·1	68	0·26	− 2·6	279·5
0·662	− 15	440	353·8	86	0·33	− 4·0	349·8

Die hier angeführten A_3-Werte, die ebenfalls für die Temperatur 0° gelten, geben uns nun unmittelbar keine Bestimmung der Affinität der Komponenten Schwefelsäure oder Wasser. Wie im theoretischen Teil entwickelt, lassen sich aber die beiden Kurven berechnen bis auf eine Konstante, indem die folgenden Beziehungen gelten:

$$\frac{dA_1}{dx} = \frac{1-x}{1-2x} \cdot \frac{dA_3}{dx},$$

$$\frac{dA_2}{dx} = \frac{x}{1-2x} \cdot \frac{dA_3}{dx}.$$

Es wurde daher der Koeffizient $\frac{dA_3}{dx}$ graphisch ermittelt und daraus die beiden andern Koeffizienten berechnet:

Tabelle 36.

x	$\frac{dA_3}{dx}$	$1-x$	$1-2x$	$\frac{dA_1}{dx}$	$\frac{dA_2}{dx}$
0·35	− 8200	0·65	0·30	− 17700	+ 9500
0·40	− 4800	0·60	0·20	14400	9600
0·45	− 2100	0·55	0·10	11600	9500
0·50	0	0·50	0	—	—
0·55	+ 1100	0·45	− 0·10	5000	6100
0·60	2400	0·40	0·20	4800	7200
0·65	3800	0·35	0·30	4400	8200
0·70	5500	0·30	0·40	4100	9600

Wir werden sofort sehen, in welcher Weise diese Zahlen zur Berechnung von A_1 und A_2 benutzt werden können.

4. Vergleich der Ergebnisse, Bestimmung der Affinitätskurven im ganzen Konzentrationsgebiet.

Wir stellen uns zunächst die Aufgabe zu untersuchen, inwieweit unsere thermodynamische Grundgleichung:

$$x.\frac{dA_1}{dx}+(1-x)\frac{dA_2}{dx}=0$$

bei den verdünnten Lösungen zutreffe, für welche die A_1-Kurve durch die elektromotorischen Messungen und die A_2-Kurve nach der Gefrierpunktsmethode bestimmt sind. Zu dem Zwecke habe ich die A_1-Werte nach Tabelle 21 und die A_2-Werte nach Tabelle 33 graphisch dargestellt, die $\frac{dA}{dx}$-Werte ermittelt und graphisch ausgeglichen und die Werte für einfache x-Werte interpoliert. Dabei ergaben sich die in nachstehender Tabelle angeführten Resultate:

Tabelle 37.

x	$\frac{dA_1}{dx}$	$\frac{dA_2}{dx}$	$x.\frac{dA_1}{dx}$	$(1-x)\frac{dA_2}{dx}$	Δ
0·00025	— 49000 . 10²	1230	— 1230	1230	0
0·00050	25000 „	1190	1250	1190	+ 60
0·00075	16200 „	1160	1350	1160	+ 190
0·00100	12200 „	1130	1220	1130	+ 90
0·0025	4400 „	1080	1100	1080	+ 20
0·0050	2300 „	1060	1150	1060	— 10
0·0075	1560 „	1140	1170	1130	+ 40
0·010	1260 „	1250	1260	1240	+ 20
0·020	745 „	1530	1490	1500	— 10
0·030	640 „	1950	1920	1890	+ 30
0·040	595 „	2380	2380	2290	+ 90

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, sind die beiden Messungsreihen in thermodynamischer Übereinstimmung, indem die Zahlen in der 4. und 5. Reihe sehr nahe zusammenfallen. Dasselbe ist auch der Fall bei grössern Konzentrationen, wenn wir die elektromotorischen und tensimetrischen Bestimmungen vergleichen, wie aus Tabelle 38 ersichtlich ist:

Tabelle 38.

x	$\frac{dA_1}{dx}$	$\frac{dA_2}{dx}$	$x\frac{dA_1}{dx}$	$(1-x)\frac{dA_2}{dx}$	Δ
0·05	— 53000	2750	— 2650	2610	— 40
0·06	51500	3350	3090	3150	+ 60
0·07	50000	3850	3500	3580	80
0·08	48500	4290	3880	3950	70
0·10	45500	5150	4550	4640	90
0·15	38000	6800	5700	5780	80
0·20	33000	7900	6600	6320	— 280

Wir gehen nun zur Bestimmung der vollständigen differentialen Kurven über. Für die A_1-Kurve sind die Werte im Konzentrations-

gebiet $x = 1$ bis $x = 0{\cdot}786$ nach der Gefrierpunktsmethode bestimmt (Tabelle 34). Zwischen $x = 0{\cdot}370$ und $x = 0{\cdot}662$ ist die Kurve ebenfalls nach der Gefrierpunktsmethode bis auf eine Konstante festgelegt (Tabelle 36), und für die verdünnten Lösungen von $x = 0$ bis $x = 0{\cdot}2014$ — ist dasselbe nach den elektromotorischen Messungen (Tabelle 21) — der Fall. Die unbestimmten Konstanten sind nun graphisch ermittelt, indem die drei Kurvenäste verschoben wurden, bis sie eine stetig verlaufende Kurve bildeten. Eine gewisse Unsicherheit ist natürlich mit einer solchen Konstruktion verbunden, aber der Umstand, dass die mehrmals wiederholte Operation stets zu nur wenig verschiedenen Resultaten geführt hat, leistet jedoch Gewähr für die Anwendbarkeit der Methode.

In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse angeführt, ausser denjenigen für die konzentrierten Lösungen, die schon in Tabelle 34 mitgeteilt worden sind.

Tabelle 39.

x	A_1	x	A_1
0·0000868	22170	0·30	4740
0·000271	20720	0·35	3660
0·001121	18740	0·40	2840
0·004987	17240	0·45	2180
0·02175	15240	0·50	1680
0·04255	13900	0·55	1320
0·0801	12070	0·60	1060
0·1110	10590	0·65	810
0·2014	7340	0·70	590
0·25	5930		

Für die A_2-Kurve sind die Werte bis $x = 0{\cdot}286$ nach der tensimetrischen Methode bestimmt (Tab. 24). Für mittlere Konzentration sind die $\frac{dA_2}{dx}$-Werte bekannt (Tab. 36), und für die höchsten Konzentrationen ist dieser Koeffizient nach der Gleichung:

$$\frac{dA_2}{dx} = -\frac{x}{1-x} \cdot \frac{dA_1}{dx}$$

mit folgendem Resultate berechnet:

Tabelle 40.

x	$\frac{dA_1}{dx}$	$\frac{dA_2}{dx}$
0·82	−1440	6620
0·84	1420	7460
0·86	1400	8600
0·88	1370	10050
0·90	1325	11930
0·95	1110	21080

Die Konzentration der A_2-Kurve ist dann ganz wie bei der A_1-Kurve durchgeführt:

Tabelle 41.

x	A_2	x	A_2
0·30	1810	0·65	4800
0·35	2250	0·70	5220
0·40	2720	0·75	5680
0·45	3170	0·80	6010
0·50	3630	0·85	6450
0·55	4020	0·90	7020
0·60	4400	0·95	7890

Durch diese Zahlen in Verbindung mit den in Tabelle 24 angeführten, ist die A_1-Kurve im ganzen Konzentrationsgebiet bestimmt. Die beiden Kurven sind in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Die hier mitgeteilten Zahlen können mit den von Dolezalek[1]) ausgeführten Messungen über den Bleiakkumulator verglichen werden. Bei dem Akkumulator muss die E. K. in viel höherem Masse von der Konzentration der Schwefelsäure abhängig sein, als bei dem von mir benutzten Wasserstoff-Quecksilbersulfatelemente, was aus den chemischen Vorgängen in den beiden Ketten:

$$1)\ Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

$$2)\ H_2 + Hg_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 + 2Hg$$

ersichtlich ist. Dies stimmt auch mit den experimentellen Daten. Um die quantitative Übereinstimmung zu untersuchen, habe ich die A_1- und A_2-Werte für die von Dolezalek benutzten Konzentrationen gefunden, die Konzentrationsveränderung dieser Grössen ermittelt und die Summe derselben mit der Konzentrationsveränderung der Affinität A_3 nach Dolezalek zusammengestellt. Dabei wurden die Zahlen der nachstehenden Tabelle gefunden:

Tabelle 42.

x	n	A_1	A_2	ΔA_1	ΔA_2	$\Delta A_1 + \Delta A_2$	A_3	ΔA_3
0·00742	1·82	16800	10				42050	
				2840	60	2990		— 2800
0·0415	1·94	13960	70				44850	
				5400	220	5620		5350
0·0930	2·05	11400	230				47400	
				7950	750	8700		8350
0·159	2·18	8850	760				50400	
				9560	990	10550		10900
0·206	2·20	7240	1000				52950	

Die Übereinstimmung zwischen den Werten von $\Delta A_1 + \Delta A_2$ und ΔA_3 muss als genügend bezeichnet werden.

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 4, 349 (1898).

III. Das gegenseitige Verhältnis der Mischungswärme und der Mischungsaffinität.

Wenn wir Fig. 3 betrachten, die die differentialen Kurven nach den in den vorigen Abschnitten mitgeteilten Zahlen darstellt, so sehen wir sofort, wie weit die Schwefelsäure—Wassergemische von den idealen Verhältnissen entfernt sind, dessen Kennzeichen im theoretischen Teil erörtert wurde. Die Mischungsaffinität A_1 bei $x = 0{\cdot}1$, die für die idealen Gemische 1250 kal. bei 0° beträgt, hat hier den Wert 11000 kal., und die Mischungswärme, die im idealen Falle Null ist, hat hier eine ähnliche Grösse. Die Gestalt der Kurven ist auch von den idealen in hohem Masse verschieden. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass diese Änderungen durch chemische Vorgänge in der Lösung bedingt sind, insbesondere durch Hydratbildung und elektrolytische Dissociation.

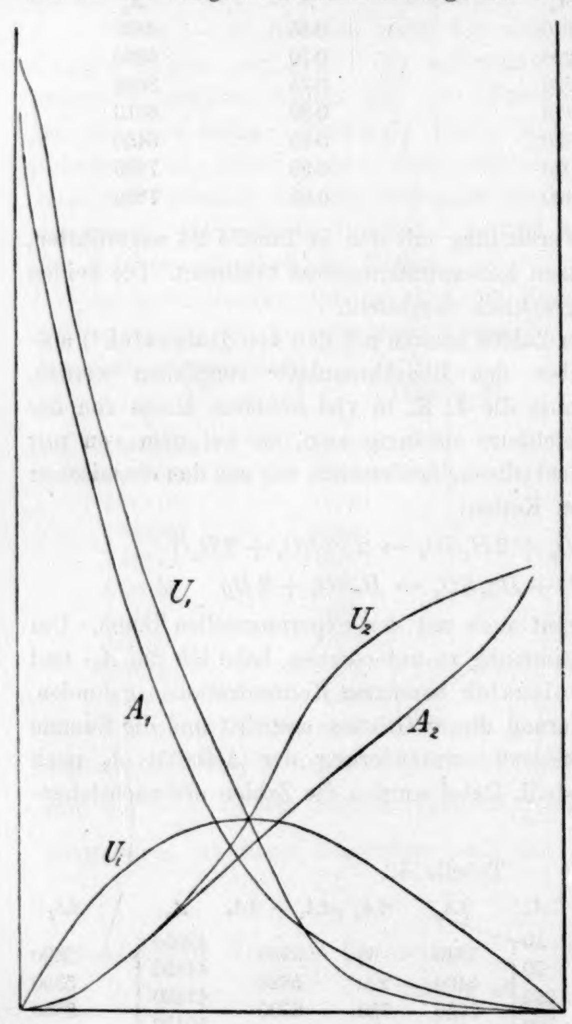


Fig. 3.

Für die Schwefelsäurekurve ist $A > U$ in der Nähe von $x = 1$. Bei $x = 0{\cdot}53$ schneiden sich die beiden Kurven, und wir haben hier $A_1 = U_1 = 1400$ kal. Die U_1-Kurve verläuft nun höher als die A_1-Kurve bis $x = 0{\cdot}006$, wo nochmaliges Durchschneiden stattfindet bei $A_1 = U_1 = 17000$.

Bei noch verdünntern Lösungen steigt die A-Kurve immer stärker und entfernt sich trotz des eigentümlichen Anwachsens der Lösungswärme immer mehr von der U_1-Kurve.

Die Wasserkurven haben einen interessanten Verlauf. Während bei den verdünnten Lösungen A_2 grösser als U_2 ist, fallen die Kurven zwischen 0·1 und 0·3 beinahe zusammen; die U-Kurve steigt dann mit wachsender Konzentration schnell zu viel höherm Werte als die A-Kurve, um zuerst bei einer über 0·95 liegenden Konzentration von dieser wieder durchschnitten zu werden.

Bekanntlich hat W. Nernst[1]) insbesondere mit dem Verhalten der Schwefelsäurelösungen vor Auge den Begriff der idealen konzentrierten Lösung entwickelt. Solche Lösungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass A und U zusammenfallen, treten meistens dann auf, wenn U eine beträchtliche Grösse besitzt, wie es bei den Schwefelsäurelösungen der Fall ist.

Es scheint mir unzweckmässig, diese Lösungen als ideal konzentriert zu bezeichnen und dadurch einen der ideal verdünnten Lösung beigeordneten Begriff zu bilden, denn einem idealen Grenzzustand, wie bei der verdünnten Lösung, nähern sich die konzentrierten Lösungen ja gar nicht. Für eine geringe Zahl von Lösungen sind A und U nicht sehr verschieden, nämlich, wenn diese Grössen hauptsächlich durch chemische Vorgänge in der Lösung bestimmt werden, und der Lösungsvorgang sich somit einem gewöhnlichen chemischen Vorgang mit grosser Affinität nähert; aber auch für diese Vorgänge ist A und U nur ganz vereinzelt identisch. Das Zusammenfallen dieser beiden Grössen bei Lösungen scheint eine Erscheinung ziemlich zufälligen Charakters zu sein, die einen so vielsagenden Namen nicht berechtigen kann.

Auch bei der Schwefelsäure ist das genannte Verhalten nur in einem beschränkten Konzentrationsintervall vorhanden, nämlich zwischen $x = 0·1$ und 0·3. Ausserhalb dieses Gebiets bei noch konzentrierten Lösungen können die Wärmetönung und die Affinität sehr verschieden sein.

Wir wollen nun sehen, inwieweit die gefundenen A- und U-Werte sich in thermodynamischer Übereinstimmung befinden, d. h. ob die Gleichung:

$$A - U = T.\frac{dA}{dT}$$

[1]) Wied. Ann. **53**, 57 (1894). Theor. Chemie, 5. Aufl. S. 165.

erfüllt sei. Zu diesem Zwecke bilden wir die Differenz $A_1 - U_1$ für die Konzentrationen, bei denen die elektrometrischen Messungen ausgeführt sind, und führen für $\frac{dA}{dT}$ den Temperaturkoeffizient des elektrometrisch gemessenen Vorgangs ein, also:

$$H_2 + Hg_2SO_4 \rightarrow 2Hg + H_2SO_4 \text{ (in Lösung).}$$

Wir finden dann für $t = 0^0$:

Tabelle 43.

x	U_1	A_1	$A_1 - U_1$	$\frac{A_1 - U_1}{273}$	$\frac{dA}{dT}$	$\frac{dA}{dT} - \frac{A_1 - U_1}{273}$
0·00112	17500	18740	1240	4·5	1·2	— 3·3
0·00498	17050	17240	190	0·7	— 2·6	3·3
0·02175	16750	15240	— 1510	— 5·6	9·6	4·0
0·04255	16260	13900	2360	8·8	12·0	3·2
0·08010	13970	12070	1900	7·0	9·8	2·8
0·111	12060	10590	1410	5·2	8·6	3·4
0·2014	8890	7340	1550	5·7	7·6	1·9
					Mittel:	— 3·2

Die Übereinstimmung der in letzter Reihe angeführten Zahlen zeigt, dass die Messungen an den einzelnen Lösungen übereinstimmend sind. Der Mittelwert 3·2 stellt somit den Temperaturkoeffizienten der Affinität von dem folgenden Vorgang:

$$H_2 + Hg_2SO_4 \rightarrow 2Hg + H_2SO_4 \text{ (flüssig rein)}$$

dar. Diese Zahl stimmt so genau, wie es erwartet werden kann, mit derjenigen, die sich aus der Differenz der Affinität: 15900 kal. und Wärmetönung: 17380 kal. thermodynamisch berechnet werden kann.

$\frac{dA_1}{dT}$ ergibt sich nun offenbar, wenn wir zu den Werten von $\frac{dA}{dT}$ 3·2 hinzuaddieren; die nachfolgende Tabelle enthält die so gefundenen Zahlen nebst den thermodynamisch berechneten Temperaturkoeffizienten:

Tabelle 44.

x	$\frac{dA_1}{dT}$	$\frac{A_1 - U_1}{T}$	Δ
0·00112	4·4	4·5	— 0·1
0·00498	0·6	0·7	— 0·1
0·02175	— 6·4	— 5·6	— 0·8
0·04255	8·8	8·8	0
0·08010	6·6	7·0	— 0·4
0·1110	5·4	5·2	+ 0·2
0·2014	4·4	5·7	+ 1·3

Für höhere x-Werte berechnet sich der Temperaturkoeffizient aus der Differenz der A_1- und U_1-Werte:

Tabelle 45.

x	$A_1 - U_1$	$\frac{dA_1}{dT}$	x	$A_1 - U_1$	$\frac{dA_1}{dT}$
0·25	— 1550	— 5.6	0·65	420	1·5
0·3	— 1500	— 5·4	0·7	347	1·3
0·35	— 1480	— 5·4	0·75	191	0·7
0·4	— 1300	— 4·8	0·8	175	0·6
0·45	— 850	— 3·1	0·85	130	0·5
0·5	— 320	— 1·2	0·9	73	0·3
0·55	+ 180	+ 0·7	0·95	28	0·1
0·6	410	1·5			

Die Werte von $\frac{dA_1}{dT}$ und von $\frac{dU_1}{dT}$ sind in Fig. 4 dargestellt, die zeigt, dass eine gewisse Übereinstimmung in bezug auf die Form der beiden Kurven vorhanden ist. Es geht auch daraus — wie aus vielen andern angeführten Tatsachen — hervor, dass die Affinitätsverhältnisse der Schwefelsäurelösungen sehr kompliziert sind, und dass eine extrapolationsmässige Bestimmung der Kurven bei niedriger Temperatur nicht durchgeführt werden kann.

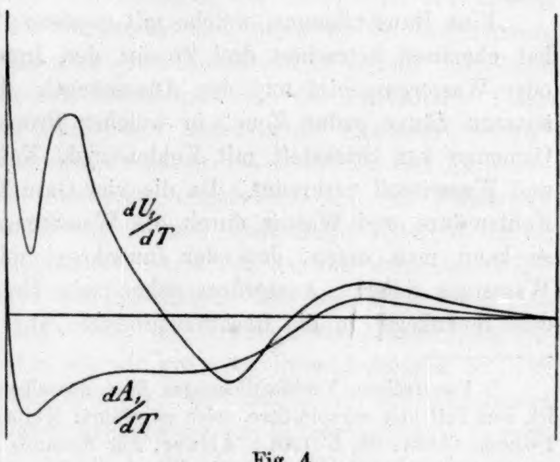


Fig. 4.

Zusammenfassung.

1. Die Mischungswärme im System Schwefelsäure-Wasser wurde nach verschiedenen Methoden im ganzen Konzentrationsgebiet bestimmt.

2. Die Mischungsaffinität wurde nach den im theoretischen Teil entwickelten Methoden ebenfalls im ganzen Konzentrationsgebiet ermittelt.

3. Die so gefundenen Zahlen zeigten sowohl bei konstanter als bei variierender Temperatur — wenn eine Prüfung möglich war — thermodynamische Übereinstimmung.

Kopenhagen, Physik.-chem. Laboratorium der technischen Hochschule.

Über den Innenkegel der Bunsenflamme.

Von

F. Haber[1]).

(Mit Versuchen von B. S. Lacy.)

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 9. 8. 09.)

Eine Bunsenflamme, welche mit grossem Primärluftgehalte brennt, hat chemisch betrachtet drei Zonen: den Innenkegel, das Zwischen- oder Wassergasgebiet und den Aussenkegel. Der Innenkegel ist eine äusserst dünne grüne Zone, in welcher Primärluft in Gas zu einem Gemenge von Stickstoff mit Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserdampf und Wasserstoff verbrennt. Da die vier Gase Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure und Wasser durch die Wassergasreaktion verknüpft sind, so kann man sagen, dass der Innenkegel mit Stickstoff verdünntes Wassergas liefert. Ausserdem gehen sehr kleine Mengen Methan aus dem Innenkegel in die Reaktionsprodukte über[2]). Der Innenkegel ist

---

[1]) Von frühern Veröffentlichungen über denselben Gegenstand, deren Inhalt ich zum Teil hier rekapituliere, seien angeführt: Haber und Richardt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **38**, 5 (1904); Allner, Zur Kenntnis der Bunsenflamme, Dissertation Karlsruhe 1905; Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München 1905, bei R. Oldenburg, S. 282 bis 292; Haber, Zeitschr. f. Elektroch. 571 (1908); Lacy, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 633 (1908).

[2]) In der englischen Ausgabe meines Buches (Thermodynamics, London 1908, S. 345) habe ich die Frage erörtert, ob diese Methanspuren neben den Wassergasbestandteilen im Gleichgewichte bestehen, und bin zu dem Resultate gelangt, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass der Gleichgewichtsgehalt unter der Schwelle des gasvolumetrischen Nachweises gelegen ist. Herr Max Mayer hat in seiner Karlsruher Habilitationsschrift: „Über einige Gasreaktionen, Methanbildung und Kohlenoxyd—Kohlensäuregleichgewicht", München 1908, S. 131 ff., einen numerischen Fehler meiner Rechnung berichtigt. Aber das Resultat, zu welchem ich früher gelangt bin, wird dadurch nicht geändert. Der Ausdruck für das Gleichgewicht der Reaktion:

$$CO_2 + CH_4 \rightleftarrows 2CO + 2H_2$$

lautet jetzt:

seinem Wesen nach eine stehende Explosion. Seine Lage gehorcht der Bedingung, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung der Fortbewegungsgeschwindigkeit des zutretenden Gasgemenges entgegengesetzt gleich ist. Das Zwischengas oder Wassergas, welches der Innenkegel liefert, ist nicht im thermodynamischen, aber im chemisch analytischen Sinne sauerstoffrei. Im Zwischengasgebiete findet keine Verbrennung statt. Eine zweite Verbrennungszone ist lediglich durch den Aussenkegel gegeben, dessen Lage der Bedingung gehorcht, dass der pro Zeiteinheit zutretende Luftsauerstoff stöchiometrisch eben ausreicht, um die pro Zeiteinheit von innen zuströmenden brennbaren Anteile völlig in Wasserdampf und Kohlensäure zu verwandeln. Solange der Primärluftgehalt nicht so gross wird, dass er zur vollständigen Verbrennung des Leuchtgases ausreicht, und mithin beide Kegel zusammenfallen, ist der Aussenkegel die heisseste, der Innenkegel die kälteste Flammenschicht[1]), und die Temperatur fällt, wenn wir der Gasströmung entgegen vom Aussenkegel nach dem Innenkegel zu gehen. Man kann den Aussenkegel wegnehmen, indem man sich des sogenannten Flammenspalters bedient, den Smithells und Ingle[2]) einerseits, Teclu[3]) anderseits unabhängig aufgefunden haben. Wendet man den Flammenspalter an, so bleibt der Innenkegel ungeändert, und das Wassergasgebiet, das jetzt nicht mehr vom heissen Aussenkegel umschlossen ist, zeigt um so tiefere Temperaturen, je weiter wir uns vom Innenkegel entfernen. Die Temperatur des Innenkegels lässt sich nicht durch eine feste Zahl ausdrücken, auch wenn die Leuchtgaszusammensetzung gegeben ist. Sie hängt davon ab, wie gross der Primärluftgehalt ist. Bei scharf ausgebildetem Innenkegel liegt der Zahlenwert der Temperatur meist bei rund 1600°. Durch Beimengung von Kohlensäure zum Leuchtgas kann man diese Temperatur leicht bis unter 1300° herabdrücken.

$$K = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{H_2}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{CH_4}}$$

$$R \ln K = -\frac{56443}{T} + 9{\cdot}534 \ln T - 0{\cdot}0002\, T - 5{\cdot}26.$$

Setzt man für die Partialdrucke im Zwischengas beispielsweise $p_{CO} = 0{\cdot}11$ Atm., $p_{H_2} = 0{\cdot}13$ Atm., $p_{CO_2} = 0{\cdot}05$ Atm., so sieht man, dass schon für die niedrige absolute Temperatur von 1100° der Methangehalt im Gleichgewichte unter der Nachweisgrenze bleibt.

[1]) Eine experimentelle Bestätigung dieses von mir früher (Thermodynamik technischer Gasreaktionen) erläuterten Zusammenhanges gibt Hans Schmidt, Ann. d. Physik [4] **29**, 971 (1909).

[2]) Journ. Chem. Soc. **61**, 204 (1892).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **44**, 246 (1891).

Durch eine frühere Untersuchung der gespaltenen Flamme ist gezeigt worden, dass die vier Gase Kohlensäure, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Wasserdampf in dem Verhältnis aus dem Innenkegel hervorgehen, in welchem sie das thermische Gleichgewicht, entsprechend dem Ausdruck:

$$K = \frac{CO \, . \, H_2O}{CO_2 \, . \, H_2}$$

erfüllen. Dies gilt auch dann, wenn der Innenkegel durch Kohlensäurezusatz in seiner Temperatur bis unter 1300° herabgedrückt ist. Jene Untersuchung hat weiter gelehrt, dass die Gleichgewichtseinstellung ausserhalb des Innenkegels in dem Temperaturgebiet zwischen 1250 und 1500° vergleichsweise langsam erfolgt. Dies geht aus dem Umstande hervor, dass sich die Zusammensetzung der dem Innenkegel entsteigenden Gase nicht entsprechend der Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur ändert, sondern in dem gedachten Temperaturgebiete (und natürlich auch bei noch tiefern Temperaturen) unverändert bleibt. Das Gleichgewicht friert also in der Nähe von 1500° fest, wobei unter Festfrieren verstanden ist, dass es sich in einer Zeit von der Grössenordnung 10^{-1} Sekunden nicht verschiebt, in welcher die Gase bei der gespaltenen Flamme den Abfall von 1500 auf 1200° durchmachen. Im Innenkegel selbst stellt sich das Gleichgewicht in einer Zeit her, die Haber und Richardt, indem sie den Innenkegel zu höchstens 1 mm dick schätzten, auf maximal $2{\cdot}8 \; 10^{-3}$ Sekunden berechnet haben. Diese Dickenschätzung ist nach Versuchen, die Herr B. S. Lacy in meinem Institute ausgeführt hat, wahrscheinlich etwa zehnmal zu gross, so dass die Zeit des Verweilens der Gase im Innenkegel noch wesentlich geringer, und die dort stattfindende Reaktionsbeschleunigung noch auffälliger wird. Bei diesen Versuchen wurde so vorgegangen, dass durch sorgsame Regulierung des Gasstromes und mit einem sehr langen Mischrohre eine Flamme mit möglichst ruhigem Innenkegel erzeugt wurde, die mit dem Fernrohr betrachtet wurde. Die scheinbare Dicke der grünen Schicht wurde mit derjenigen von Platindrähten verglichen, die gleichzeitig anvisiert wurden. Anderseits wurde ein feiner Glasfaden in das von der Brennermündung zum Innenkegel strömende Gas gebracht und so weit vorgeschoben, dass er eben zu glühen begann. Der Abstand von der Spitze dieses glühenden Fadens bis zur äussern Grenze der vom Innenkegel dargestellten Lichtschicht wurde wieder mit dem Fernrohr gemessen.

Das Beobachtungsmaterial, auf welchem die Angabe beruht, dass die dem Innenkegel entsteigenden Gase sich im Zustande des Wassergasgleichgewichtes befinden, ist in der folgenden graphischen Darstellung

vereinigt. In dieser Darstellung findet man eine ausgezogene Linie, welche den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Gleichgewichtskonstante der Wassergasreaktion darstellt. Diese Linie ist berechnet auf Grund des Hahnschen Ergebnisses, nach welchem das Gleichgewicht bei der absoluten Temperatur von 1259° durch den Ausdruck dargestellt wird:

$$K = \frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}} = 1{\cdot}57.$$

Um die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur zu berechnen, ist einerseits die Berthelotsche Angabe verwendet, nach welcher die Wärmetönung der Reaktion bei 18° dem Ausdrucke entspricht:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows H_2O + CO - 10100 \text{ kal.}$$

Ferner sind für die Veränderlichkeit der Wärmetönung mit der Temperatur die von Holborn und Henning[1]) angegebenen Werte benutzt, die bis zu 1400° nach der Regnaultschen kalorimetrischen Methode gemessen worden sind. Das für unsere Betrachtungen wichtige Temperaturgebiet reicht noch nicht 200° über diese Grenze hinaus, so dass die angewandte Extrapolation nicht gross ist. Die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur gründet sich auf den Unterschied der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe. Da die spez. Wärme von Kohlenoxyd und Wasserstoff pro Mol, soweit unsere Kenntnis reicht, übereinstimmt, so kommt nur die Differenz der spez. Wärmen von Kohlensäure und Wasserdampf in Betracht. Für diese beiden Gase finden wir bei Holborn und Henning die im folgenden unter (1) angeführten Angaben, welche sich auf 1 g, auf konstanten Druck und auf Grade Celsius beziehen. Unter (2) ist der Umrechnungswert angegeben, welcher sich ergibt, wenn man den unter (1) angegebenen Wert der mittlern spez. Wärme auf konstantes Volumen und auf 1 Mol bezieht. Unter (3) steht die wahre spez. Wärme pro Mol und unter (4) die mittlere spez. Wärme pro Mol bei konstantem Volumen in dem Intervall von 0° abs. bis T^0 abs.[2]). Die Differenz der unter (4) ange-

[1]) Ann. d. Phys. [4] **23**, 809. Soeben hat Herr Pier [Z. f. Elektroch. **15**, 540 (1909)] für die spez. Wärme des Wasserdampfes neue Werte bis 2350° C mitgeteilt, welche denjenigen von Holborn und Henning in dem gemeinsam studierten Gebiet sehr nahe kommen.

[2]) Bei diesen und den folgenden Zwischenrechnungen sind die Dezimalen vielfach auf erheblich mehr Stellen berechnet, als der Bestimmungsgenauigkeit entspricht. Die Ableitung der Werte für die wahre spez. Wärme des Wasserdampfes ist durch Vergleich des numerischen Ergebnisses von (3) mit der bezüglichen Tabelle von Holborn und Henning kontrolliert worden.

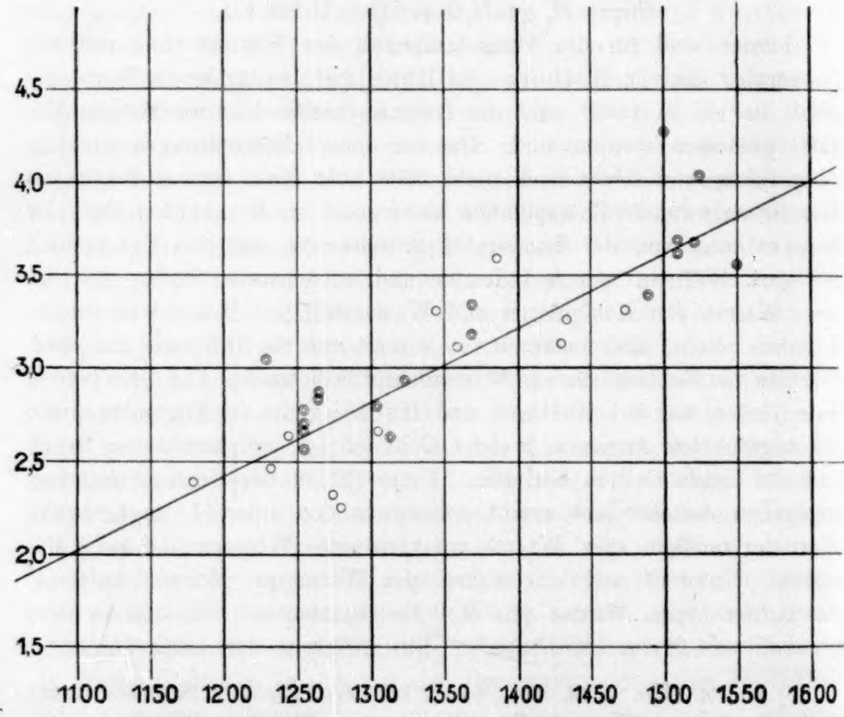
gebenen Werte geht in den Ausdruck für die Abhängigkeit der Wärmetönung und weiter in denjenigen für die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur ein.

$$\left.\begin{aligned} c_{(p)\ 1\,g\ CO_2\,(0,\ t^0)} &= 0{\cdot}2010 + 0{\cdot}0000742\,t - 0{\cdot}000000018\,t^2 \\ c_{(p)\ 1\,g\ H_2O\,(100,\ t^0)} &= 0{\cdot}4669 - 0{\cdot}0000168\,t + 0{\cdot}000000044\,t^2 \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} c_{(v)\ CO_2\,(0,\ t^0)} &= 6{\cdot}859 + 0{\cdot}003265\,t - 0{\cdot}000000792\,t^2 \\ c_{(v)\ H_2O\,(100,\ t^0)} &= 6{\cdot}426 - 0{\cdot}000303\,t + 0{\cdot}000000793\,t^2 \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

$$\left.\begin{aligned} c_{(v)\ CO_2\ \text{wahr. bei}\ t^0} &= 6{\cdot}859 + 0{\cdot}0065296\,t - 0{\cdot}000002376\,t^2 \\ c_{(v)\ H_2O\ \text{wahr. bei}\ t^0} &= 6{\cdot}457 - 0{\cdot}0007639\,t + 0{\cdot}000002378\,t^2 \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

$$\left.\begin{aligned} c_{(v)\ \text{mittl.}\ CO_2\,(0\ T^0)} &= 4{\cdot}8991 + 0{\cdot}003914\,T - 0{\cdot}000000792\,T^2 \\ c_{(v)\ \text{mittl.}\ H_2O\,(0\ T^0)} &= 6{\cdot}8427 - 0{\cdot}001031\,T + 0{\cdot}0000007927\,T^2 \end{aligned}\right\} \quad (4)$$



Doppelkreise: Versuche von Haber und Richardt.
Einzelkreise: „ „ Allner.

Die Wärmetönung erhalten wir damit zu:

$$Q_{vT} = -9916 - 1{\cdot}943\,T + 4{\cdot}945\,.\,10^{-3}\,T^2 - 1{\cdot}5847\,.\,10^{-6}\,T^3.$$

Für die Gleichgewichtskonstante ergibt sich nach bekannten Sätzen bei Benutzung dekadischer Logarithmen:

$$\log K = -\frac{2170}{T} + 0{\cdot}979 \log T - 1{\cdot}082 . 10^{-3} T + 1{\cdot}734 . 10^{-7} T^2 + \text{Konst.}$$

Die Konstante ergibt sich aus der zuvor mitgeteilten Hahnschen Bestimmung von 0 nicht merklich verschieden, nämlich $= -0{\cdot}02858$. Mit Hilfe dieses Ausdruckes berechnet sich die folgende Tabelle, deren graphische Wiedergabe die in der Figur ausgezogene Kurve bildet.

Tabelle 1.

Abs. Temperatur	Celsiustemperatur	K
1000°	727°	0·68
1200	927	1·34
1300	1027	1·73
1400	1127	2·12
1500	1227	2·52
1600	1327	2·92
1700	1427	3·31
1800	1527	3·69
1900	1627	4·07
2000	1727	4·45

In der Figur sind die Werte der Gleichgewichtskonstanten eingezeichnet, welche Haber, Richardt und Allner bestimmt haben, und die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Versuche Allners, bei denen Gleichgewichtseinstellung erfolgt war.

Nummer des Versuches	Abs. Temperatur	Celsiustemperatur	K
2	1659°	1386°	3·59
3	1635	1362	3·10
4	1703	1430	3·13
5	1507	1234	2·46
6	1579	1306	2·66
23	1619	1346	3·31
24	1706	1433	3·26
25	1519	1246	2·62
26	1747	1474	3·31
27	1453	1180	2·39
28	1553	1280	2·25
29	1547	1247	2·31
Versuche von Haber und Richardt.			
19	1824	1551	3·56
3	1798	1525	4·04
18	1795	1522	3·68
4	1783	1510	3·62
5	1783	1510	3·69
2	1773	1500	4·27
6	1763	1490	3·39

Nummer des Versuches	Abs. Temperatur	Celsiustemperatur	*K*
7	1643	1370	3·34
8	1643	1370	3·18
21	1597	1324	2·93
22	1586	1313	2·63
23	1578	1305	2·80
13	1538	1265	2·83
15	1538	1265	2·87
9	1528	1255	2·77
10	1528	1255	2·56
11	1528	1255	2·65
12	1528	1255	2·66
20	1528	1255	2·70
14	1503	1230	3·04

Nur ein kleiner Bruchteil der Beobachtungen fällt, wie man sieht, ziemlich weit heraus, die meisten schliessen sich der Kurve so gut an, als man bei Werten erwarten wird, deren Ableitung vergleichsweise zahlreiche gasanalytische und gravimetrische Operationen nötig macht. Bei der Eintragung der experimentellen Beobachtungen ist für die Versuchstemperatur stets das Ergebnis thermoelektrischer Messungen mit Thermodrähten variabler Dicke unter linearer Extrapolation auf die Dicke 0 benutzt. Das graphische Bild lehrt, dass die früher unter Benutzung der spez. Wärmen nach Mallard und Le Chatelier abgeleitete Übereinstimmung auch dann besteht, wenn wir die neuern Bestimmungen für die spez. Wärmen zugrunde legen. Der Anschluss der Beobachtungen an die Rechnung ist sogar etwas besser als bei Benutzung des von mir in meinem zuvor zitierten Buche über die Thermodynamik benutzten Ausdruckes[1]). Eine Nachprüfung der Versuche durch B. S. Lacy (loc. cit.) hat ebenfalls zu Werten geführt, welche sich der in der graphischen Darstellung angegebenen Kurve anschliessen.

[1]) Der früher versuchte Nachweis, dass auch die kalorimetrische Temperaturermittlung, welche auf der Bestimmung der Verbrennungswärme des ursprünglich verwendeten Gases und des aus dem Innenkegel entsteigenden Gases, auf der Analyse beider und auf der Kenntnis der spez. Wärmen beruhte, dieselben Ergebnisse wie die thermoelektrischen Temperaturbestimmungen liefert, führt mit den neuern Werten der spez. Wärmen, die oben im Text angegeben sind, im allgemeinen nicht zu einem befriedigenden Resultat. Ich lege auf diesen Umstand kein Gewicht, weil die einzelnen Werte, wie eine Durchsicht der Abhandlungen von Haber und Richardt und Allner ergibt, mit zuviel Unsicherheiten behaftet sind. Auch ist der Temperaturverlust durch Strahlung als Quelle der Abweichung vielleicht von Bedeutung. Der Gegenstand wird mit einer vervollkommneten Versuchsanordnung zurzeit in meinem Laboratorium nochmals studiert.

Der grüne Innenkegel setzt mit einer scharfen Lichtverschiedenheit gegen das Wassergasgebiet ab. Auf dieser Tatsache beruht die Möglichkeit, seine Dicke zu messen. Die Annahme liegt nahe, dass die chemische und die optische Besonderheit miteinander zusammenhängen. Es wäre ein seltsamer Zufall, wenn die beiden Erscheinungen im Innenkegel gleich grosse Verschiedenheiten gegenüber den Verhältnissen im Zwischengas aufweisen würden, ohne durch eine gemeinsame Ursache bedingt zu sein.

Man kann zunächst an eine thermische Ursache denken, und dies entspricht in der Tat ältern Auffassungen über die Ursache des Leuchtens des Innenkegels. Man hat nämlich angenommen, dass die Gase im Innenkegel viel heisser sind, als in der unmittelbar benachbarten Zwischengasschicht. Man hat sich vorgestellt, dass die Gasmasse, welche in den Innenkegel eintritt, zunächst durch Wärmezufluss aus ihm auf die Entzündungstemperatur erhitzt werden muss, ehe sie in Reaktion tritt, und dass sie dann unter der Wirkung der Verbrennungswärme eine mehrere 100° höhere Temperatur annimmt, als sie in unvorgewärmtem Zustande erreichen würde. Der Temperaturüberschuss soll nach erfolgter Verbrennung wieder an das Frischgas abgegeben werden, um einen neuen Anteil desselben vorzuwärmen, so dass die Gase ins Wassergasgebiet nur mit der Temperatur übertreten, welche sie bei der Verbrennung ohne Vorwärmung auf die Entzündungstemperatur erreicht haben würden. Diese Vorstellungsweise verliert ihren Boden, sobald wir den Verbrennungsvorgang nicht als eine Folge sprungweiser Veränderungen, sondern dem wirklichen Geschehen gemäss als einen kontinuierlichen Fortgang betrachten. Wir erkennen dann als Bedingung gleichförmigen Brennens im Innenkegel, dass in jedem Augenblicke vom Innenkegel in das Frischgas mindestens ebensoviel Wärme durch Leitung übergehen muss, als aus dem Frischgas in den Innenkegel durch Konvektion zurückkehrt. Ist dies aber der Fall, so wird der Innenkegel niemals heisser, als wenn die in ihm stattfindende Reaktion an unvorgewärmtem Gase sich abspielte, weil die Wärmemenge, die er durch Vorwärmung gewinnt, durch Ableitung in das Frischgas in derselben Zeit verloren wird. Diese theoretische Überlegung lässt also erwarten, dass der Innenkegel mit den unmittelbar angrenzenden Schichten des Zwischengases in der Temperatur übereinstimmt, obwohl in der Lichtstrahlung ein sehr grosser Unterschied vorhanden ist. Zu demselben Schlusse führt die Beobachtung mit Thermoelementen, die bei genügend kleinem Durchmesser der Drähte eine wesentliche Verschiedenheit zeigen müssten, wenn man den Innenkegel mit der Lötstelle berührt, oder

wenn man ein Stückchen von ihm entfernt im Zwischengas bleibt. Eine solche wesentliche Verschiedenheit wird aber nicht beobachtet.

Weiter ist zu bemerken, dass man die aus dem Innenkegel hervorgehenden Gase je nach der Natur des verbrennenden Materials mit sehr verschiedener Temperatur erhalten kann. Mit Kohlensäure versetztes Leuchtgas ergibt ein Zwischengas, das dicht über dem Innenkegel etwa 600° kälter ist als das entsprechende Zwischengas einer Flamme ohne Kohlensäurezusatz, in welcher das Leuchtgas durch Benzoldampf vertreten wird. Wenn es auf die Temperatur allein ankäme, so müsste das Zwischengas dicht über dem Kegel der Benzolluftflamme ebenso leuchten, wie der Innenkegel der Bunsenflamme, wenn kohlensäurehaltiges Leuchtgas benutzt wird. Es besteht indessen keinerlei Zusammenhang dieser Art, sondern das Zwischengas ist immer durch seine viel kleinere Leuchtkraft und überdies durch eine ganz andere Leuchtfarbe gekennzeichnet.

Haber und Richardt haben geschlossen, dass das Leuchten des Innenkegels ein Lumineszenzphänomen ist. Dagegen hat Emil Baur im fünften Bande von Bredigs Handbuch der angew. physik. Chemie geltend gemacht, dass auch bei Temperaturgleichheit im Innenkegel und in den unmittelbar benachbarten Wassergasschichten die Lichtverschiedenheit thermischen Ursprungs sein könne, weil die strahlenden Stoffe in beiden Flammenpartien nicht dieselben sind. Er hat bemerkt, dass vornehmlich das Methan im Innenkegel noch zugegen ist, während es in den benachbarten Schichten des Zwischengases auf einen winzigen Bruchteil herabgemindert ist, und den Gedanken angeregt, ob nicht das höhere Strahlungsvermögen des Methans als Quelle der stärkern Kegelstrahlung anzusprechen ist. Dieser Gedanke ist von B. S. Lacy (loc. cit.) geprüft, aber nicht bestätigt worden. Lacy hat ermittelt, dass das Methan, wenn man es durch ein weissglühendes Rohr in das ausserordentlich heisse Zwischengas einer Benzolluftflamme einspeist, niemals eine dem Leuchten des grünen Innenkegels ähnliche Lichterscheinung liefert, während die Verbrennung des Methans, wie schon Allner gezeigt hatte, das Phänomen auf das schönste ergibt. Wir finden also, dass bei derselben Temperatur und bei demselben Stoffe die Lichterscheinung eintritt oder ausbleibt, je nachdem die Temperatur des Stoffes durch seine eigene Verbrennung oder durch Wärmezufuhr aus einer fremden Quelle ohne Verbrennung hervorgerufen wird.

Schliesslich ist zu bemerken, dass thermische Ursachen für die besondere Leuchtkraft des Innenkegels die chemischen Beobachtungen

nicht verständlich machen würden. Zwar könnte man wohl begreifen, dass sich dann das Gleichgewicht im Innenkegel entsprechend der höhern Temperatur daselbst sehr viel rascher einstellte, aber man müsste erwarten, dass es einer ganz andern, und zwar höhern Temperatur entspräche. Das Bedenken, dass das Gleichgewicht bei der vermuteten höhern Temperatur zu stark beweglich ist, um es überhaupt abzufangen, ist vollkommen hinfällig, da man mit gekühlten Metallkapillaren, wie an anderer Stelle gezeigt ist, die Kohlensäuredissociation bei einer über 2500° gelegenen Temperatur abzufangen vermag[1]).

Im Zwischengas ist, wie bereits erwähnt, der Sauerstoffgehalt bis auf die nur der Rechnung, aber nicht mehr der Analyse zugänglichen Spuren verschwunden, welche mit Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenoxyd und Kohlensäure bei der herrschenden Temperatur im Gleichgewichte sind. Der Innenkegel ist also die Zone des Sauerstoffverbrauches und des Kohlenwasserstoffverbrauches. Nur Spuren von Methan entschlüpfen in das Zwischengas. Das Leuchten ist offenbar an die Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit dem Sauerstoff geknüpft und setzt scharf dort ab, wo der freie Sauerstoff ganz und die Kohlenwasserstoffe fast ganz verschwinden. Die Frage, von welcher wir handeln, kommt also darauf hinaus, wie der Reaktionsvorgang, der zwischen dem Sauerstoff und den Kohlenwasserstoffen stattfindet, die Einstellung des Wassergasgleichgewichtes zugleich zu begünstigen vermag. Eine unmittelbare Verknüpfung ist hier zunächst noch nicht zu sehen, aber sie bietet sich leicht, wenn man noch eine dritte Angabe zu Hilfe nimmt, welche Davidson[2]) und Tufts[3]) gemacht haben, nach der im Innenkegel eine besonders hohe Leitfähigkeit vorhanden ist. Wir haben keinen Grund, anzunehmen, dass die Beweglichkeit der Gasionen im Innenkegel von einer höhern Grössenordnung ist als in den dem Innenkegel unmittelbar entsteigenden Gasschichten. Gibt man zu, dass die Beweglichkeit dieselbe ist, so folgt aus der wesentlich höhern Leitfähigkeit eine wesentlich grössere Ionendichtigkeit. Wir haben im Innenkegel also ein stark ionisiertes Gebiet, im Wassergasraum ein schwach ionisiertes Gebiet, die sich, wenn wir benachbarte Schichten vergleichen, hinsichtlich der Temperatur nur wenig unterscheiden. Es genügt dann zum Verständnis der chemischen Tatsachen die Annahme, dass zwischen schwach und stark ionisierten Gebieten in der Reaktionsgeschwindig-

[1]) Haber und Le Rossignol, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 181 (1909), Haber und Hodsman, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 343 (1909).

[2]) Physik. Zeitschr, **7**, 108, 815 (1906).

[3]) Physical Review **22**, 193 (1906).

keit verwandte Unterschiede bestehen, wie wir sie bei gewöhnlicher Temperatur für die in Lösung ablaufenden Reaktionen kennen. Wir fassen also die Reaktion im Innenkegel als eine Ionenreaktion auf und deuten den Geschwindigkeitsunterschied im Innenkegel und im Zwischengas durch die Dazwischenkunft der geladenen Teilchen. Der Unterschied gegenüber den Verhältnissen, wie wir sie etwa in einem ionisierenden und in einem nicht ionisierenden Lösungsmittel finden, besteht dann darin, dass im ionisierenden Lösungsmittel die Ionen sich freiwillig bilden, während sie im Innenkegel durch die erste Phase der chemischen Reaktion erst hervorgebracht werden. In dem ionisierenden Lösungsmittel (Wasser) sind also die Ionen Ausgangsstoffe, während sie im Innenkegel Zwischenprodukte sind. Die Ionendichte im Gas oder, anders ausgedrückt, das Verhältnis der Zeit, während deren eine Gaspartikel ionisiert und nicht ionisiert ist, ist dabei in allen Fällen klein. Den Fall, dass eine kleine Ionendichte für den Ablauf einer chemischen Reaktion ausreicht, finden wir bei den Reaktionen in wässerigen Lösungen sehr häufig. Unter den Gasreaktionen können wir die Ozonbildung als ein weiteres Beispiel heranziehen, bei welchem wir die Ionen auf elektrischem Wege im Ozonrohr hervorbringen, und dann das Verschwinden des elektrisch geschaffenen Zustandes durch den Zusammentritt zu Ozon erhalten. Hier ist das Verschwinden der Ionen unmittelbar analog, die Entstehung derselben unterscheidet sich von den Verhältnissen im Innenkegel dadurch, dass sie auf elektrischem und nicht auf chemischem Wege stattfindet.

Dass eine relativ höhere Ionendichte im Innenkegel eine einfache Erklärung für das besonders hohe Leuchten desselben abgibt, wird keiner besondern Erläuterung bedürfen. Gleichviel ob das Leuchten von den Elektronenschwingungen positiver Teilchen herrührt oder an den Erschütterungszuständen des neutralen Moleküls haftet, so wird das Auftreten und Wiederverschwinden einer relativ sehr starken Ionisation auf alle Fälle geeignet sein, das Zustandekommen des Leuchtens gut verständlich zu machen. (Starksche Theorie des Bandenspektrums.)

Im vorstehenden Sinne habe ich schon früher[1]) die Gasionen zur Erklärung der Verhältnisse im Innenkegel der Flamme in Anspruch genommen, indem ich ihnen die Rolle von Zwischenkörpern bei der Reaktion zuwies.

Die Tatsache, dass der Innenkegel der Bunsenflamme bei reichlichem Primärluftzusatz ein Leitvermögen besitzt, welches erheblich

[1]) Z. f. Elektroch. **14**, 571 (1908).

höher ist, als das Leitvermögen im Zwischengas, hat Davidson auf Grund von Versuchen behauptet, bei denen er eine ungespaltene Bunsenflamme benutzte und 1 mm lange Platinspitzen, die aus Quarzröhrchen hervorragten, als Elektroden verwendete, um mit dem Galvanometer die Stromstärke zu finden, welche durch dieselben angelegten Kräfte in verschiedenen Flammenzonen hervorgebracht werden. Er findet im Kegel einen Galvanometerausschlag von 4 bis 10 cm und unmittelbar darüber einen solchen von 0·7 cm. Die angelegten Spannungen sind nicht angegeben. Der in diesen Beobachtungen gelegene Beweis ist ein indirekter; wenn die Spannung einigermassen erheblich war, so wird sie unter den angegebenen Verhältnissen fast ganz zur Überwindung des Kathodenfalles an dem blanken negativen Platindraht verbraucht worden sein. Der Kathodenfall nimmt nun ab, wie J. J. Thomson[1]) näher erläutert hat, wenn die Ionisation steigt. Tufts ist erheblich weiter gelangt. Er hat mit einem Specksteinbrenner von 21 cm Länge und 0·1 mm Schlitzweite gearbeitet, Salzflammen, in denen mit Kalk überzogene Platinbleche endeten, als Stromzuführungen zu der langen Versuchsflamme an ihren Enden benutzt, und mit Sonden, die sich in 4 cm Abstand voneinander befanden, das Spannungsgefälle in der Schlitzflamme bei wechselndem Strome beobachtet. Er fand im Innenkegel der ungespaltenen Flamme das Ohmsche Gesetz für ein Gefälle von 0·1 bis 50 Volt pro cm bestätigt. Bei höherm Gefälle stieg der Strom rascher als die Spannung, und oberhalb 400 Volt pro cm ging die unselbständige Strömung in die selbständige über. Mit Hilfe eines Specksteinschornsteins von 1 cm Weite und 9 cm Höhe bei 21 cm Länge spaltete er dann seine Flamme, führte mit Kalk bedeckte Platinbleche durch die Schmalwände des Zylinders als Elektroden so ein, dass zwischen ihnen eine freie Schlitzflamme von 8 cm Länge verblieb, und mass wieder mit Sonden in 4 cm Abstand, die durch die Längswand des Zylinders durchliefen und entweder im Innenkegel selbst oder 1 cm über dessen Spitze oder schliesslich 7 bis 8 cm darüber dicht unter dem Aussenkegel sich befanden. Im Innenkegel wurde bei der Stromstärke von $2{\cdot}7 \,.\, 10^{-4}$ Ampère ein Gefälle von 12 Volt pro cm gefunden, und das Ohmsche Gesetz bei der Änderung der Stromstärke bestätigt. 1 cm über dem Konus war bei der Stromstärke von $4{\cdot}5 \,.\, 10^{-7}$ Ampère das Gefälle 9 Volt pro cm und bei $6{\cdot}0 \,.\, 10^{-7}$ Ampère doppelt so gross. 7 bis 8 cm über dem Kegel zeigte sich bei dem Strome von $3{\cdot}5 \,.\, 10^{-8}$ Ampère und 10 Volt pro cm nahezu Sättigung. Tufts betont, dass der leitende Querschnitt in dem Verbrennungskegel sehr viel

[1]) Conduction of electricity through gases, 2. Aufl., Cambridge 1906.

kleiner ist als im Zwischengas, und schätzt das Verhältnis der spez. Leitfähigkeiten darum noch grösser als 1000.

Bei dem Versuche, die Tuftsschen Ergebnisse zu wiederholen, trat die Schwierigkeit auf, dass sich Specksteinbrenner in den von Tufts benutzten Dimensionen nicht brennen lassen, und dass Speckstein im ungebrannten Zustande öfters ein Leitvermögen von derselben Grösse wie der Innenkegel einer entleuchteten Bunsenflamme aufwies, die daraus hervorbrannte. Es schien mir darum nicht ganz sicher, dass nicht der Brenner bei den Tuftsschen Versuchen einen Nebenschluss zur Flamme gebildet haben könnte. Im übrigen ist hinsichtlich des quantitativen Ergebnisses zu bemerken, dass bei so ausserordentlich überwiegender Leitfähigkeit des Innenkegels die Verteilung der Stromlinien im Zwischengas bei der Tuftsschen Anordnung ziemlich kompliziert gewesen sein wird, weil der Strom dann vorzüglich die Richtung von den Elektroden nach abwärts zum Konus genommen und im Konus verlaufen sein wird. Es ist schwer, sich aus den knappen Tuftsschen Angaben ein Bild zu machen, wie die Potentialisohypsen in seiner Flamme verliefen. Bei dem hohen Gefälle, welches Tufts angibt, mussten Stromgebiete von verschiedenem Sättigungsgrade im Zwischengas bestehen, die bei dem doppelten Sondengefälle anders als beim einfachen verteilt gewesen sein können. Auch der Einfluss der engen Schornsteinwände auf die Gastemperatur und die Leitfähigkeit ist nicht ganz leicht zu übersehen. Herr Dr. Lacy hat sich deshalb auf meine Bitte nochmals mit der Frage beschäftigt. Die Lacyschen Resultate bilden in der Hauptsache eine Bestätigung der Angaben von Davidson und Tufts. Die Herren Epstein und Krassa haben danach auf meine Bitte den Gegenstand nochmals nach einer verfeinerten Methode geprüft. Da ihre Ergebnisse, die in der anschliessenden Abhandlung mitgeteilt sind, das Resultat in einer wichtigen Hinsicht schärfer hervortreten lassen als die Lacyschen Versuche, so will ich über die letztern nur einige kurze Mitteilungen machen.

Lacy hat zunächst an der ungespaltenen Flamme Vorversuche gemacht, bei welchen die Potentialdifferenzen beobachtet wurden, welche 0·4 mm dicke blanke Platindrähte in der Flamme annehmen. Es ergaben sich, wenn diese Drähte mit dem Elektrometer verbunden wurden, Spannungsdifferenzen von ungefähr 2 Volt, falls die Drähte in sehr verschiedenen Flammenteilen oder auf sehr verschiedener Temperatur sich befanden. Wurden aber die Drähte so in die Flamme gebracht, dass sie gleich hell strahlten und eine gleichartige Lage besassen, so ergaben sich die Spannungsdifferenzen nicht grösser als

0·2 Volt[1]). Als gleichartige Lage zur Flamme ist anzusehen, wenn beide Drähte sich in dem Raum zwischen innerem und äusserem Kegel befinden, oder wenn beide so angeordnet sind, dass sie auf mehrere mm Länge im Innenkegel selbst glühen. Diese Messungen wurden später, nachdem die Ströme ermittelt waren, welche zwischen solchen Drähten durch angelegte äussere Spannungen hervorgerufen werden, in der Art wiederholt, dass aus den am Elektrometer vorhandenen Ausschlägen bei Abwesenheit äusserer Kräfte, die freiwillig zwischen den Drähten entstehende Spannungsdifferenz abgeleitet wurde. Dabei ergaben sich in der gespaltenen Flamme unter den angegebenen Bedingungen dieselben Werte von 0·0 bis 0·2 Volt, sowohl mit 0·1 wie mit 0·4 mm dicken Platindrähten. Der Einfluss dieser Spannungsdifferenzen wurde bei den spätern Messungen dadurch eliminiert, dass immer wieder zwischen hinein der bei Abwesenheit äusserer Spannungen auftretende Strom bestimmt und von dem gemessenen Werte in Abzug gebracht wurde. Um den Fehler weiter zu verkleinern, wurden vielfach kommutierte Ausschläge beobachtet, wobei die angelegten Spannungen einmal mit und einmal gegen den Wert wirkte, der zwischen den Elektrodendrähten freiwillig sich herausbildete.

Für die Messungen selbst wurde die gespaltene Flamme benutzt, der äussere Zylinder des Flammenspalters war 25 cm lang und 27 mm weit, das innere Mischrohr war 13 mm weit und 1 m lang. Zwei Glasrohre waren 10 cm vom untern Ende an den äussern Zylinder seitlich angesetzt, so dass sie einander gegenüber standen, und ihre Längsachse sich in derselben Geraden befand. Durch die Glasrohre wurden Quarzkapillaren eingeschoben, in denen Platindrähte liefen, die über die Quarzkapillaren je 1 cm hervorragten. Sie wurden so in die Flamme gebracht, dass sie in einem Abstand von 5 mm horizontal und parallel verliefen. Bei Messungen im Konus wurden sie in diese Zone so eingebettet, dass sie schräg übereinander lagen. Bei Messungen ausserhalb des Konus wurden sie meist vertikal übereinander angeordnet. Der Konus war ca. 25 mm hoch. Es wurden Versuche mit blanken Platindrähten und solche mit Oxyddrähten ausgeführt. Unter letztern sind Platindrähte verstanden, auf denen durch wiederholtes Eintauchen in Calciumnitrat- oder Magnesiumnitratlösung und anschliessendes Ausglühen in der Flamme eine die Drähte auf 5 mm Länge bedeckende dünne Schicht von Calciumoxyd oder Magnesia erzeugt war. Herr Lacy fand, dass sich die Kalkdrähte weniger bewährten; die mit gekalkten

[1]) Man vergleiche die ausführliche Untersuchung dieses Gegenstandes [Wied. Ann. **16**, 193 (1882)] durch Elster und Geitel.

Drähten gemessenen Werte sinken, offenbar durch Verflüchtigung des Kalkes, relativ rasch. Man erkennt die Verflüchtigung direkt daran, dass der Platindraht unter der Deckschicht nach einiger Zeit des Glühens blank sichtbar wird. Die mit Magnesiadrähten beobachteten Zahlen für die Leitfähigkeit sind besser konstant.

Herr Lacy hat zunächst mit blanken Drähten gearbeitet, um die Davidsonschen Resultate zu bestätigen, bzw. zu erweitern. Bei 0·4 mm dicken Drähten, welche parallel im Abstande von 5 mm gelagert waren, wurden folgende Werte gefunden. (Bei der Stellung im Konus waren beide Drähte in dieser Schicht eingebettet, bei der Stellung ausserhalb des Konus waren sie senkrecht übereinander in der Achse der Flamme.)

Stromstärken in Amp. . 10^{-7}.

E. K. Volt	Im Konus		Unterer Draht 2—3 mm über dem Konus	
	Kathode oben	Kathode unten	Kathode unten	Kathode oben
2	0·6	0·5	0·19	0·15
4	0·9	0·8	0·26	0·20
6	1·2	1·1	0·32	0·23
10	1·6	1·5	0·40	0·29
20	3·2	2·6	0·57	0·40
50	6·0	5·7	1·1	0·65

Bei der kleinern Spannung von 0·2 Volt und mit 0·1 mm starken Drähten unter sonst gleichen Verhältnissen wurde folgendes beobachtet:

Unterer Draht	Amp.
23 mm über dem Konus	0·03 . 10^{-7}
1·5 „ „ „ „	0·05 „
im „	0·21 „

Dass hier nicht der Anstieg der Temperatur die Quelle der Stromvermehrung im Konus war, ergab sich aus dem Umstand, dass der Strom nur von 0·21 . 10^{-7} auf 0·096 . 10^{-7} Amp. fiel, wenn die Drähte im Konus so weit nach dem Frischgase zu verschoben wurden, dass sie dunkler glühten als 1·5 mm und als 23 mm über der Konusspitze. Für die Werte, die man im Konus mit 0·1 mm starken blanken Drähten findet, sei noch folgende Tabelle als Beispiel angeführt, welche zugleich lehrt, dass unter diesen Verhältnissen annähernd das Ohmsche Gesetz bestätigt wird.

E. K. Volt	0·1	0·2	0·4	1·0	10
Amp. . 10^{-7}	0·12	0·24	0·42	0·73	2·58

25 mm über der Spitze findet man den Strom vergleichsweise 5—6 mal kleiner. Die höhere Temperatur, welche tatsächlich im Konus besteht, ist dabei, wie schon erwähnt, von untergeordneter Bedeutung.

Dies geht auch aus Versuchen hervor, bei denen die beiden Elektroden vertikal übereinander angebracht, die eine aber in Form einer Platindrahtschleife gewählt wurde, die durch einen äussern Strom geheizt werden konnte. Beide Elektroden bestanden aus 0·4 mm dicken Platindrähten, die Temperatur des Drahtes und diejenige der Schleife wurde mit dem Wannerschen Pyrometer beobachtet. Die Ebene der Schleife lag vertikal. Der Strom zu ihrer Heizung wurde aus einer isolierten Stromquelle entnommen. Die folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

E. K. Volt	Temp. °C. Draht	Temp. °C. Schleife	Vorzeichen Schleife	Amp. 10^{-7} beobachtet	Heizstrom Amp.
1·0	1140	1100	+	0·07	—
1·0	1140	1100	—	0·33	—
1·0	1140	1240	+	0·15	5·6
1·0	1140	1240	—	0·44	5·6
1·0	1140	1370	+	0·45	7·2
1·0	1140	1370	—	1·10	7·2

Man sieht, dass man sowohl durch die Heizung der Anode wie durch diejenige der Kathode die Ströme bei gleicher Spannung sehr hinauftreiben kann, aber wenn die Temperatur der Schleife 1240° C. betrug, so war sie bereits wesentlich heisser als die im Konus glühenden (1200° C.) Drähte, während der Unterschied in den Stromstärken, den diese Heizung auf 1240° C. hervorbrachte, bei weitem kleiner war, als der Unterschied im Leitvermögen, der sich zwischen den Stellungen im Konus und über dem Konus aus den zuvor mitgeteilten Angaben herleitet. Die angegebenen Temperaturen sind „schwarze“, d. h., sie sind so mitgeteilt, wie sie aus den Pyrometerangaben folgen würden, wenn Draht und Schleife schwarze Körper wären[1]).

[1]) Beim Übergang zu höhern Spannungen fand Lacy übereinstimmend mit dem, was Tufts angegeben hat, bei der Einbettung der Drähte in den Konus niemals Sättigung. Brachte er die Drähte in das Zwischengasgebiet, so war Sättigung zu erhalten, wenn der kathodische Draht sich unter dem anodischen befand (Vertikalabstand der parallelen Drähte jedesmal 5 mm). Befand sich der negative Draht oben, so dass die negativen Ionen, welche den weit überwältigenden Anteil des Stromes transportieren, der Gasbewegung entgegenwanderten, so war keine Sättigung zu erhalten. Trieb Lacy die angelegte Spannung über 1000 Volt, so wurde die Charakteristik negativ, und die Entladung schlug unter Abschmelzen der Drähte in ein Bogenphänomen um. Innerhalb des Zwischengases machte es für diesen Sachverhalt keinen Unterschied, ob man sich mit der untern Elektrode der Konusspitze auf 2 mm näherte oder 20 mm davon abblieb. Dabei fand Lacy die schwarze Temperatur der Drähte im Konus etwa 1200° C., 3 mm darüber 1160° C. und 23 mm darüber 1100° C.

Diese Ergebnisse lehren, dass man mit blanken Drähten ein nicht auf Temperatureinflüsse zurückgehendes höheres Leitvermögen des Innenkegels findet[1]). Bei den schwachen Stromstärken zeigt sich im Kegel das Ohmsche Gesetz erfüllt. Es sieht also so aus, als bestände dort unter diesen Verhältnissen kein Elektrodenfall. Diese Auffassung aber ist mit dem Umstande nicht in Einklang, dass der Strom, wie weiterhin gezeigt wird, durch eine Kalk- oder Magnesiabedeckung der Elektroden ausserordentlich gesteigert wird.

Man findet bei der Verwendung der blanken Drähte in 5 mm Abstand den Quotienten Strom durch Spannung, wenn die Stromstärke in Ampère und die Spannung in Volt gemessen wird, wie aus den voranstehenden Zahlen ersichtlich ist, für kleine Spannungen im Konus etwa $0{\cdot}3 . 10^{-7}$ bis $1 . 10^{-7}$; 2 bis 3 mm darüber findet man diesen Quotienten vier- bis fünfmal kleiner. Eine Oxyddecke auf der Kathode oder auf beiden Drähten steigert diese Werte um fast zwei Zehnerpotenzen, eine Oxyddecke auf der Anode allein ist ohne wesentlichen Einfluss. So fand Herr Lacy, wenn er einen mit Magnesiumoxyd überzogenen 0·4 mm dicken Platindraht als Anode 28 mm über die Konusspitze brachte und 5 mm darunter einen blanken Draht als Kathode verwendete, folgende Werte, welche sich den mit zwei blanken Drähten gemessenen gut anschliessen.

Volt	0·1	0·2	0·5	1·0	2·0	5·0	10·0
Ampère . 10^{-7}	0·03	0·05	0·075	0·1	0·14	0·22	0·33

Wenn die 0·4 mm dicken Drähte statt vertikal übereinander in demselben Abstand in einer horizontalen Ebene 25 mm über der Flammenspitze angeordnet wurden, ergab sich kein Unterschied. Auch konnte ohne Veränderung die Magnesiadecke durch eine Kalkdecke ersetzt werden.

Bei Benutzung von zwei gekalkten 0·4 mm dicken Drähten, die im Innenkegel selbst eingebettet waren, wurden Werte erhalten, für welche die folgenden Zahlen ein gutes Beispiel bilden:

Volt	0·2	2·0	10·0	100·0
Ampère . 10^{-7}	10·0	75·0	380·0	2600·0

Bei kleinern Spannungen erfüllen die Werte immer nahezu das Ohmsche Gesetz. Mit Verwendung der Magnesiadecke statt der Kalkdecke wurde bei 0·2 Volt Spannung wiederholt $15 . 10^{-7}$ Ampère im

[1]) Über den Einfluss, welchen das Mischungsverhältnis von Luft und Gas auf diese Erscheinung übt, wird Herr Hiller demnächst in seiner Dissertation berichten.

Konus zwischen 0·4 mm dicken Drähten gemessen; diese höhern Werte findet man auch mit gekalkten Drähten, wenn die Kalkdecke sehr frisch ist. Wurde der Brenner statt mit Luft mit einer sehr sauerstoffreichen Mischung gespeist, so dass die Temperatur sehr erheblich stieg, so wuchs der Strom, der mit magnesiabedeckten Drähten gemessen wurde, bei 0·2 Volt auf $30 \,.\, 10^{-7}$. Vergleicht man den Quotienten I/E, den man mit magnesiabedeckten oder gekalkten Drähten im Konus findet, mit den Werten, die mit blanken Drähten ermittelt wurden, so sieht man, dass er etwa 75 mal so gross ist. Diese Steigerung ist nicht darauf zurückzuführen, dass etwa Calciumoxyd oder Magnesia leitende Dämpfe bilden. Es ist von einer Flammenfärbung, die diese Dämpfe verriete, nichts zu sehen, und diese Dämpfe würden auch nicht von der einen Elektrode zur andern gelangen, wenn beide in den Konus eingebettet sind, sondern in das Zwischengas hinausgeblasen werden.

Die Herren Epstein und Krassa haben in der anschliessenden Arbeit noch besonders festgestellt, dass die Elektroden, wenn sie sich im Kegel befanden, und nur die Anode mit Magnesia bedeckt war, kein erheblicher Unterschied gegenüber dem Falle zeigten, dass beide Drähte blank waren. Eine Erfüllung des Zwischenraumes mit verdampfendem Elektrodenüberzug hätte einen solchen Unterschied bedingen müssen.

Im Zwischengas fand Herr Dr. Lacy ebenfalls eine grosse Verbesserung des Leitvermögens durch die Bedeckung der Drähte mit Oxyd. Folgende mit Magnesiadrähten von 0·4 mm Dicke beobachteten Werte mögen angeführt werden. Die Elektroden befanden sich 23 und 28 mm über der Spitze.

E. M. K. Volt	Stromstärke Amp. 10^{-7}	$10^7 \frac{\text{Strom}}{\text{Spannung}}$
0·01	0·09	9
0·05	0·45	9
0·1	0·90	9
0·2	1·90	9·5
9·0	88	9·7
10·0	106	10·6
0·2	2·3	11·5
1·0	11·6	11·6
10·0	127	12·7

Die untere Hälfte der Tabelle stammt von einer andern Versuchsreihe. Mit dem Wannerpyrometer gemessen, zeigten die Drähte eine schwarze Temperatur von 1120° C. Um den Einfluss der Temperatur genauer kennen zu lernen, wurde der Verbrennungsluft, welche sich

dem Gase an der Brennerdüse beimengte, so viel Sauerstoff zugegeben, dass die schwarze Temperatur der Drähte auf 1270° C. stieg, einen Wert, den sie im Konus der mit Luft allein brennenden Flamme nicht erreichte. Die Stromstärke stieg dadurch bei 0·1 Volt wie bei 0·2 Volt Spannung knapp um 50% und war im zweiten Falle doppelt so gross wie im ersten Falle bei der halben Spannung. Es wurde auch versucht, die Temperatur der Elektroden zu steigern, indem, wie früher bei blanken Drähten, eine heizbare Drahtschleife über einem geraden Drahte angebracht wurde. Diejenigen 5 mm der Schleife, die vertikal über dem entsprechenden Stück des Drahtes lagen, waren mit Magnesiumoxyd überzogen. Die schwarze Temperatur des Drahtes fand Lacy im Wannerpyrometer zu 1150° C. und die der Schleife zu 1070° C. Durch Strombelastung der Schleife wurde sie bis 1320° C. hinaufgetrieben. Messungen mit 0·2 Volt und mit 1 Volt, bei denen die Schleife sowohl als Kathode wie als Anode benutzt wurde, lieferten nicht nennenswert verschiedene Werte, ob die Schleife geheizt war oder nicht. Einer genauen Feststellung stand der Umstand im Wege, dass das Leitvermögen während der fast einstündigen Versuchsreihe auf 40% des Anfangswertes fiel. Einer besondern Erwähnung erscheint noch der Umstand wert, dass das Ohmsche Gesetz erfüllt bleibt, auch wenn die Oxyddecke der Elektrode sich teilweise verflüchtigt, und der Widerstand dadurch wächst. Dies geht z. B. aus den folgenden Zahlen hervor, die mit denen der unmittelbar vorangehenden Tabelle verglichen werden mögen.

E. M. K. Volt	Stromstärke Amp. 10^{-7}	$10^7 \frac{\text{Strom}}{\text{Spannung}}$
0·2	0·9	4·5
2	8·5	4·3
10	42·5	4·3

Da bei den kleinen Spannungen das Ohmsche Gesetz sowohl im Zwischengas als im Konus für Messungen mit oxydbedeckten Elektroden erfüllt ist, so können wir das Widerstandsverhältnis durch die Angabe einer einzigen Zahl klar machen, welche das Mittel aus zahlreichen Versuchen darstellt. Man findet für kleine Spannungen mit 0·4 mm dicken Drähten in 5 mm Abstand und bei 5 mm langer Oxydbedeckung den Widerstand achtmal grösser, wenn die Drähte 23, bzw. 28 mm über der Konusspitze sind, als wenn man sie im Konus einbettet. Ob die Anode blank ist oder mit Oxyd bedeckt, macht keinen nennenswerten Unterschied. Werden die Drähte statt vertikal

übereinander horizontal nebeneinander gebracht, so erhält man ebenfalls praktisch dieselben Werte. Geht man bei horizontaler Stellung der Drähte bis dicht über die Konusspitze herunter, so findet man den halben Widerstand, den man 25 mm über der Spitze misst, während, wie erwähnt, im Konus selber der Wert auf den achten Teil hinabgeht[1]).

Für die quantitative Ableitung der Ionisation in den verschiedenen Flammenteilen aus den Lacyschen Messungen wird man davon ausgehen mögen, dass der Strom mit Oxyddrähten im Zwischengas 25 mm über der Konusspitze bei 5 mm Abstand der Drähte zu 2.10^{-7} Amp. bei 0·2 Volt gefunden wurde. Um aus dieser Zahl zunächst einen Wert für die spez. Leitfähigkeit zu gewinnen, hat Lacy noch das Leitvermögen bekannter Salzlösungen ermittelt, in denen er blanke Drähte von gleichem Durchmesser, die auf 5 mm Länge frei lagen und parallel liefen, in Gefässen als Elektroden benutzte, deren Abmessungen ähnlich denen des Zwischengasraumes waren. Es erwies sich, dass man dabei die Hälfte vom spez. Leitvermögen der benutzten Flüssigkeit findet. Dies lässt darauf schliessen, dass das spez. Leitvermögen der Gasmasse in dem zuvor gekennzeichneten Zwischengasbezirk 2.10^{-6} reziproke Ohm ist. Nun kann man berücksichtigen, dass im Gasraum beim anodischen Draht nicht nur die gekalkte, sondern die ganze Länge wirksam ist. Dieser Rücksicht entspricht eine Verkleinerung des Wertes 2.10^{-6}. Wir wollen $1{\cdot}5.10^{-6}$ setzen. Dabei ist stillschweigend vor-

[1]) Gelegentlich hat Herr Dr. Lacy die auffallende Beobachtung gemacht, dass ein besonderes Verhalten sich zeigt, wenn ein blanker Platindraht 23 mm, ein mit Magnesia bedeckter 28 mm über der Spitze des Innenkegels als Elektrode benutzt und der mit Oxyd bedeckte Draht als Kathode verwendet wird. Es fand sich nämlich dann der folgende Zusammenhang zwischen Spannung und Strom:

Volt	0·1	0·2	0·5	1	2	10
Amp. 10^{-7}	0·06	0·13	0·50	2·5	15	153

Man ersieht hieraus, dass bis zu 10 Volt der Strom viel niedriger ist, und dass er zwischen 0·1 Volt und 10 Volt viel rascher steigt als bei Verwendung von zwei Oxyddrähten. Wurde der mit Oxyd bedeckte Draht zur Anode gemacht, so dass die Kathode blank war, so waren die Werte dieselben, als wenn beide Drähte blank benutzt wurden. Wenn man bei der zuvor mitgeteilten Zahlenreihe von dem ersten Stromwerte für 0·1 Volt absieht, so entsprechen die Beziehungen von Strom zur Spannung einigermassen dem Ausdrucke i^2/e = konst. Diese Beziehung wird durch die Thomsonsche Theorie für den Fall geliefert, dass lediglich Ionen einer Art, also unter den in der Flamme massgebenden Bedingungen negative Ionen auf einer Gasstrecke vorhanden sind, welche vom Strome durchflossen wird. Es ist ohne neue Versuche nicht festzustellen, welche besondern Bedingungen bei dem geschilderten Versuche einen derartigen Sachverhalt herbeigeführt haben können.

ausgesetzt, dass der Quotient aus der beobachteten Stromstärke geteilt durch die angelegte Spannung in gleicher Weise im Gas wie in einer Lösung mit polarisationsfreien Elektroden für das Leitvermögen kennzeichnend ist. Diese Voraussetzung gründet sich wiederum auf die beobachtete Tatsache, dass das Ohmsche Gesetz bei Änderung der Spannung erfüllt ist. Nach einer Untersuchung von Gold[1]) kann dieser Zusammenhang unsicher erscheinen. Gold hat in Fällen, in denen man bisher an der Zulässigkeit der Ableitung eines Leitfähigkeitswertes aus galvanometrisch gemessenem Strom und angelegter Spannung keinen Zweifel gehegt hat, durch Beobachtung mit Sonden darzutun unternommen, dass noch immer geladene Wolken um die Elektroden vorhanden sind, und mithin die angelegte Spannung nicht vollständig zur Bewegung der Ionen durch die Gasstrecke verfügbar ist. Die Goldschen Anschauungen würden auf eine erheblich höhere Leitfähigkeit führen. Richten wir aber die Betrachtung nicht auf die Leitfähigkeit, sondern auf die Ionenzahl im ccm, so fällt dieses Bedenken fort, sobald wir bei den hergebrachten Beweglichkeiten der Flammenionen in Verbindung mit unserer Leitfähigkeitsmessung bleiben. Nach Gold ist nämlich nicht nur die Leitfähigkeit grösser, sondern auch der Wert der Kationenbeweglichkeit in Flammen für das Gefälle von 1 Volt/cm anders als bisher angenommen, nämlich 10^4 cm, und dieser höhere Wert bedingt, dass die Ionenzahl nicht viel höher, sondern etwas niedriger herauskommt, als wenn wir direkt aus dem Werte der angelegten Spannung, des gemessenen Stromes und der üblichen Beweglichkeit 10^3 cm für das Kation rechnen, wie dies im folgenden geschieht. Die Ionenzahl im ccm folgt aus der Beziehung:

$$ne(k_1 + k_2) = \lambda,$$

wo n die gesuchte Anzahl im ccm, e die Ladung des Einzelions ($4{\cdot}65 . 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten), k_1 die Beweglichkeit der positiven und k_2 die der negativen Ionen ist, während λ die spezifische Leitfähigkeit bedeutet. Die Summe $k_1 + k_2$ in der Flamme sei mit Vernachlässigung des gegen k_2 sehr kleinen Wertes von k_1 in elektrostatischen Einheiten zu $3 . 10^5$ gemäss unserer Voraussetzung gesetzt. Indem wir für λ den Wert $1{\cdot}5 . 10^{-6}$ reziproke Ohm oder $1{\cdot}35 . 10^6$ elektrostatische Einheiten setzen, wird $ne = 4{\cdot}5$, während Gold dafür 2·8 für den Fall einer Flamme ableitet, in welcher zwar die Temperatur höher ist, da keine Spaltung der Flamme vorgenommen wird, die Wirkung des Verbrennungsgebietes aber durch die Anord-

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London **79 A, 43 (1907)**.

nung auf ein sehr geringes Mass reduziert, und das Leitvermögen des Zwischengases gemessen wird. Da nun nach Lacys Versuchen die Temperatur bei der Messung mit Oxyddrähten die Grössenordnung des gefundenen Leitvermögens nicht ändert, wird man von einer annähernden Übereinstimmung sprechen dürfen. Damit folgt n selbst für unsern Fall zu $1{\cdot}0 \,.\, 10^{10}$. Da die Anzahl der Gasmoleküle in ccm unter gleichen Bedingungen etwa $4 \,.\, 10^{18}$ beträgt, so ergibt sich der Spaltungsgrad zu $2{\cdot}5 \,.\, 10^{-9}$.

Als zweiten Ausgangspunkt möchte ich die Messungen im Kegel nehmen, die zur Ableitung eines Wertes für die Ionisation und Leitfähigkeit freilich nur mit Hilfe einer weitern Hilfsannahme verwendbar sind. Es folgt zwar aus den angegebenen Messresultaten Lacys, dass der Innenkegel ein Gebiet höherer Ionisation ist, sofern man nur die gewiss plausible Annahme macht, dass die Beweglichkeiten im Kegel nicht andere sind, als in den unmittelbar daraus hervorgehenden Gasschichten, aber wieviel diese Leitfähigkeit höher ist, kann man nur mit einer Hilfshypothese berechnen. Man muss nämlich irgend einen Wert für den Abstand setzen, in welchem die Gase das im Innenkegel ihnen eigentümliche Leitvermögen bis auf einen sehr kleinen Bruchteil einbüssen. Die experimentell von Lacy gefundenen Werte für das Leitvermögen geben über diesen Punkt keine Auskunft. Denn die Elektroden, die in 5 mm Abstand benutzt wurden, brachten es mit sich, dass die Stromlinien natürlich starke Streuung zeigten, und wenn die Elektroden sehr nahe an den Innenkegel gebracht wurden, so liefen die Stromlinien sicherlich wegen der erheblich grössern Leitfähigkeit desselben zum Teil im Innenkegel. Die Lacysche Anordnung, bei der die Elektroden von Hand eingeschoben und in ihrer Stellung reguliert wurden, war nicht fein genug, um Veränderungen des Abstandes auf exakte Werte zu erlauben, und der Kegel selbst brannte nicht ruhig genug, um die Abstände von ihm auf Teile eines mm zeitlich gleich zu halten. Ich habe geglaubt, die sicherste Hilfsannahme aus der Vorstellung herleiten zu können, dass Leiten und Leuchten einander entsprechen, und dass dem scharfen Abfall des Leuchtens ein ebenso scharfer Abfall des Leitvermögens entspricht. Ich schätze den Saum des Innenkegels, in welchem die Lichtintensität desselben auf den viel niedrigern Leuchtwert des Zwischengases fällt, auf etwa $^1/_6$ seiner Dicke. Dieser Saum ist in der Dickenmessung von 0·1 mm mindestens teilweise eingeschlossen. Ich glaube deshalb, dass man den mit Oxyddrähten im Konus gemessenen Wert auf eine Flammenschicht von 0·1 mm Dicke beziehen darf. Die eingebettete Länge beider Elektrodendrähte zu 5 mm

gesetzt, ergibt sich aus dem Werte von 15.10^{-7}, welcher bei 0·2 Volt und 5 mm Drahtabstand gemessen wurde, der Wert $0·75.10^{-5}$ für das Leitvermögen der zwischen den Drähten befindlichen Gasschicht, und wenn diese Schicht als ein Quadrat von 5 mm Kantenlänge betrachtet wird, in Ansehung der Dicke ein Wert von $0·75.10^{-3}$ für die spez. Leitfähigkeit des Konusgases. Diesen Wert will ich wegen der seitlichen Ausbreitung in der Konusebene auf $0·5.10^{-3}$ reziproke Ohm herabsetzen. Der Wert ist rund 330 mal grösser als der Wert im Zwischengas. Er ist nicht viel kleiner als der Wert für das spez. Leitvermögen einer $^1/_{100}$-norm. wässerigen Salzlösung. Hat doch z. B. 0·01-norm. Natriumnitrat das spez. Leitvermögen $0·971.10^{-3}$ reziproke Ohm bei 18°. Aus dem angegebenen Werte des spez. Leitvermögens folgt mit der Kationenbeweglichkeit 1000 cm pro Volt der elektrische Spaltungsgrad 10^{-6} und die Ionenzahl $3·3.10^{12}$ im ccm. Es sei zum Vergleiche darauf hingewiesen, dass Stark[1]) den Spaltungsgrad des Wasserstoffes in der positiven Lichtsäule bei der schwachen Stromdichte von 0·565 M. A. pro qcm zu $2·7.10^{-6}$ bei 4 mm Druck abgeleitet hat[2]). Es wäre sehr erwünscht gewesen, im Konus bei verschiedenem Elektrodenabstand Leitfähigkeitswerte zu messen, da diese Messungen erlaubt hätten, die Rechnung zu prüfen. Es erwies sich aber mit der Lacyschen Anordnung nicht möglich, das in befriedigender Weise durchzuführen. Wenn die Goldschen Resultate zutreffen, und die hier behandelten Versuche in ähnlicher Weise wie die seinen noch durch freie Ladungen um die Elektroden beeinflusst sein sollten, so würde sowohl der Wert für die Ionenzahl im Zwischengas als im Konus etwas herabgehen. Das Verhältnis beider Werte, welches 330 beträgt, ist etwas kleiner als das von Tufts behauptete, aber von derselben Grössenordnung.

Die Hilfsannahme vom rapiden Abfall der Ionisation an der Lichtgrenze zieht ihre beste Stütze aus den in der folgenden Abhandlung von Epstein und Krassa beigebrachten Belegen. Dort wird erstens gezeigt, dass mit sehr eng gestellten Elektroden ein anscheinend sprunghaftes in die Höhegehen des Leitvermögens auf dem letzten mm Abstand von einem scharfen Konus stattfindet, und dass dieses sprunghafte in die Höhegehen sowohl dann fehlt, wenn der Konus undeutlich wird, als wenn seine Grenze unscharf wird, was sich beides durch passende Wahl der Gasmischungen erreichen lässt.

Jedes Verschwinden von Ionen erfolgt durch Rekombination, und

[1]) Winkelmanns Handbuch d. Physik 4, 561.

[2]) Die Ableitung geht von der ungefähren Ermittlung der Ionenzahl pro ccm aus, für die $3·5.10^{11}$ (bei 4 mm Druck) angegeben wird.

dafür gilt, wenn keine Nachbildung mehr eintritt, und wenn, was unter den uns beschäftigenden Verhältnissen stets sehr nahe richtig ist, die Anzahl n der positiven und negativen Ionen gleich ist nach J. J. Thomson:

$$-\frac{dn}{dt} = an^2,$$

oder integriert:
$$\frac{n_0}{n} - 1 = n_0 a t,$$

n_0 ist die Ionendichte zur Zeit Null, n zur Beobachtungszeit t und α der Koeffizient der Rekombination[1]). Das Gas ist im Innenkegel von anderer Zusammensetzung als im Zwischengas, und dass der Koeffizient α sich mit der Gaszusammensetzung ändert, ist bekannt. So ist es plausibel, dass α im Innenkegel und im Zwischengas nicht identisch zu sein braucht. Ich habe deshalb früher die Rückvereinigung im Innenkegel und die Rückvereinigung im Zwischengas als gesonderte Phänomene behandelt. Hierin haben mich vergebliche Versuche bestärkt, aus Lacyschen Beobachtungen der Leitfähigkeit im Zwischengas bei verschiedenen Höhen der Elektroden über dem Innenkegel einen α-Wert abzuleiten, der dann auf den hohen Wert des Leitvermögens im Innenkegel und einen sehr raschen Abfall an der Lichtgrenze an der Hand der Rekombinationsgleichung leitete. Ich bin aber durch eine Korrespondenz mit Herrn Edmond Baur in Paris zweifelhaft geworden, ob die Daten für diese Art der Diskussion ausreichen. Den grossen Unterschied im spez. Leitvermögen des Innenkegelgases und des Zwischengases, den scharfen Abfall im Leitvermögen an der Grenze des Innenkegels gegen das Zwischengas, den die Messungen von Epstein und Krassa ergeben, das mit diesem Abfall Hand in Hand gehende Verschwinden der reaktionsbeschleunigenden Wirkung und schliesslich den Unterschied im Leuchten zwischen Innenkegel und Zwischengas kann ich mit dem Werte:

$$\alpha \sim 100 e,$$

ohne weiteres genügend deuten. Man sieht das sofort, wenn man die Tatsache zu Hilfe nimmt, dass die dem Innenkegel entsteigenden Gase

[1]) Eine eben erscheinende Arbeit von Sutherland (Phil. Mag.) lehrt, dass ein besserer Anschluss an die Erfahrung zu erzielen ist, wenn die Differentialgleichung der Rekombination mit Berücksichtigung der elektrischen Natur der Ionen aufgestellt wird, während die Thomsonsche Gleichung den Ansatz für die gewöhnlichen chemischen Reaktionen zweiter Ordnung ohne weiteres auf Ionen überträgt. (Anmerkung zur Korrektur.)

einen Weg von 0·1 cm in $2{\cdot}8 \, . \, 10^{-3}$ Sekunden zurücklegen. Diese früher angegebene Zahl habe ich bei Nachrechnung einiger Beobachtungsangaben der Herren Epstein und Krassa ähnlich wiedergefunden, und sie kann auch offenbar nur durch wesentliche Änderungen in der Explosibilität (Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung) des aus dem Brennerrohre kommenden Gases erhebliche Änderung erfahren. Bezeichnen wir den Abstand einer der Kegelform entsprechenden Gasschicht vom Innenkegel mit x (in cm), so können wir für kleine Abstände setzen:

$$2{\cdot}8 \, . \, 10^{-2} \, . \, x = t.$$

Beachten wir ferner, dass für die Flammengase zwischen spez. Leitvermögen (λ), Ionendichte (n), elektrostatischer Ladung des Einzelions (e) und Beweglichkeit der negativen Ionen (k) die Beziehung besteht:

$$n_0 e k = \lambda_0,$$

so geht die Rekombinationsformel über in:

$$\left(\frac{n_0}{n} - 1\right) = 2{\cdot}8 \, . \, 10^{-2} \, \frac{\lambda_0}{k} \, \frac{\alpha}{e} \, x.$$

Setzt man nun $\alpha = 100 e$, und führt man für λ_0 und k die früher angegebenen Konuswerte in elektrostatischen Einheiten ein, so ergibt sich eine Abnahme der Ionisation auf 10% im Abstande von 0·02 mm von der letzten Innenkegelzone, in welcher die Ionennachbildung aufhört. Der Wert von $\alpha = 100 e$ ist 30 mal kleiner als man ihn in Gasen bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Drucke gefunden hat. Ich möchte erwähnen, dass Herr Edmond Baur in der erwähnten Korrespondenz mich auf eine andere Betrachtungsweise hingewiesen hat, welche die Sache noch anschaulicher macht. Nach Langevin ist:

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{4 \pi e (k_1 + k_2)}.$$

ε hat Langevin zu 0·27 für Luft von gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck und zu 0·01 für Luft von gewöhnlicher Temperatur und $^1/_5$ Atm. Druck bestimmt. Wenn ε in der Flamme bis 10^{-4} abnimmt, so bleibt α noch immer gleich $370 e$, während schon der Wert $100 e$ ausreicht, um das rapide Abbrechen von Leuchten, Leiten und Reaktionsbeschleunigung im Sinne meiner Vorstellungen zu begründen.

Indem ich die Betrachtungen zusammenfasse, möchte ich zunächst Gewicht darauf legen, dass alle Beobachter, die sich mit dem Gegenstande beschäftigt haben (Davidson, Tufts, Lacy, Epstein und Krassa),

Resultate ermittelt haben, die auf ein erhebliches grösseres Leitvermögen des grünen Innenkegels der Bunsenflamme bei hohem Primärluftgehalt schliessen lassen. Dieses erheblich höhere Leitvermögen sinkt an der Lichtgrenze ausserordentlich rasch und stark ab. Gleichzeitig zeigt sich, dass an der Grenze des Innenkegels gegen das Zwischengas die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der das Wassergasgleichgewicht sich herstellt, sehr abnimmt. Der Zusammenhang von Leuchten und Leiten ist schon früher und besonders von Tufts hervorgehoben worden. Ich bin der Meinung, dass die katalytische Wirkung auf das Wassergasgleichgewicht in denselben Zusammenhang gehört, dass also die Gasionen katalytisch wirken. Wenn ich sie als Zwischenkörper anspreche, so bin ich mir bewusst, dass diese Auffassung nicht die allein mögliche ist. Es könnte sich auch um eine Strahlungswirkung handeln. Aber eine Strahlung von grösserer Wellenlänge kommt nicht in Betracht, da sie in das Zwischengas eindringen und dort den reaktionsbeschleunigenden Einfluss üben müsste, den wir nur im Kegel selber finden, und eine äusserst kurzwellige Strahlung würde wieder als Ionisator wirken, so dass wir doch wieder auf die freien Ionen zurückkämen. Es scheint mir, dass die Verhältnisse in einer Explosionszone, wie wir sie im Innenkegel einer Bunsenflamme vor uns haben, unter dem Gesichtspunkt zu betrachten sind, dass in der ersten Phase der Reaktion Ionen hervorgebracht werden, die unter Entstehung neuer chemischer Stoffe zusammentreten. Gegenüber den Erscheinungen im Lichtbogen und im Funken, im Ozonrohr und im Glimmstrom besteht dann nur der prinzipielle Unterschied, dass die Hervorbringung der Ionen im einen Falle auf chemischem und im andern auf elektrischem Wege erfolgt. Auch mit den Erscheinungen an der Oberfläche weissglühender Körper besteht eine grosse innere Verwandtschaft. Die Rolle der elektrischen Teilchen tritt niemals hervor, wenn sich die thermodynamischen Gleichgewichte der ungeladenen Stoffe praktisch augenblicklich einstellen. Wo das nicht der Fall ist, können wir je nach Umständen Reaktionsbeschleunigung oder Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewichte beobachten. Ich glaube, dass der Innenkegel der Bunsenflamme ein gutes Beispiel für die Reaktionsbeschleunigung ist, und ich verweise auf die Mitteilungen, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Coates[1]) gemacht habe, zur Stütze der Anschauung, dass eine ähnliche Beschleunigung bei der Stickoxydbildung in der Druckflamme besteht. Als Beispiel für die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht nenne ich die vornehmlich durch Warburg und seine Mitarbeiter bei niederer Temperatur im Ozonrohr

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 337 (1909).

studierten Verhältnisse der Ozon-, Stickoxyd- und Ammoniakbildung und des Kohlensäurezerfalles, sowie die von mir in Verbindung mit Koenig[1]) untersuchten Erscheinungen im gekühlten Hochspannungsbogen[2]).

[1]) Z. f. Elektroch. **14**, 689 (1908).

[2]) Ich benutze die Gelegenheit, um anzumerken, dass ich in einer Arbeit von Féry (Compt. rend. **137**, 909 (1903) auf die Darlegung gestossen bin, dass die Geschwindigkeit der Flammengase einen wesentlichen Einfluss auf die Temperatur der Stoffe ausübt, die in einer Flamme erhitzt werden. Angesichts dieser Bemerkung scheint die Theorie des Gebläses, welche ich in einer Fussnote in Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 195 (1909) skizziert habe, in einem erheblichen Punkte nicht mehr neu. Ich möchte weiter bemerken, dass der von Féry danach zuerst betonte, von mir später näher erläuterte Geschwindigkeitseinfluss Herrn Hodsman und mir nachträglich Zweifel hat entstehen lassen, ob unsere Schätzung für die Temperatur des Wasserstoff-Knallgasgebläses (Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 383 (1909) nicht vielleicht zu hoch ist. Herr Dr. Epstein ist in meinem Institut beschäftigt, durch Messung der Absorption und Emission im Ultrarot diese Schätzung zu kontrollieren.

Bericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1909.

Seit der Erstattung unseres letzten Berichtes hat eine lebhafte Tätigkeit bezüglich der Atomgewichtsbestimmungen stattgefunden. Nachstehend ist eine kurze Übersicht der Ergebnisse gegeben.

Chlor. Eine neue Vergleichung zwischen Chlor und Sauerstoff ist durch Guye und Fluss[1]) ausgeführt worden. Nitrosylchlorid, $NOCl$, wurde zuerst gewogen, über Silber geleitet, um das Chlor aufzunehmen, sodann über erhitztes Kupfer zur Aufnahme des Sauerstoffes und zuletzt über metallisches Calcium, welches den Stickstoff zurückhielt. Auf solche Weise wurde die vollständige Analyse dieser Verbindung durchgeführt. Aus dem Verhältnis des Sauerstoffes zum Chlor folgt $Cl = 35{\cdot}468$.

Stickstoff. In derselben Arbeit geben Guye und Fluss Zahlen, die zu $N = 14{\cdot}006$ führen. Guye und Pintza[2]) bestimmten ferner die Dichte des Gasgemisches, das durch die Zersetzung des Ammoniaks entsteht, und massen auch das Volumenverhältnis. Für $H = 1{\cdot}0076$ folgt $N = 14{\cdot}014$. Die Autoren betrachten ihre Zahl nur als Bestätigung für den niedrigern Wert des Atomgewichtes des Stickstoffes.

Das Verhältnis $AgCl : NH_4Cl$ gleich $100 : 37{\cdot}3317$ ist von Richards, Köthner und Tiede[3]) gemessen worden. Auf Grund von $Ag = 107{\cdot}881$, $Cl = 35{\cdot}4574$ und $H = 1{\cdot}0076$ erhält man $N = 14{\cdot}0085$. Setzt man $H = 1{\cdot}0078$, so folgt $N = 14{\cdot}008$. Die angenommenen Werte für Silber und Chlor beruhen auf frühern Bestimmungen von Richards und seinen Mitarbeitern im Harvardlaboratorium.

Kohlenstoff. Aus dem Verhältnis zwischen Silber und Teträthylammoniumbromid, das von Scott[4]) bestimmt worden ist, folgt $C = 12{\cdot}017$ für $Ag = 107{\cdot}88$. Ein einzelner Versuch mit der entsprechenden Methylverbindung ergab $C = 12{\cdot}019$. Diese Werte weichen nach oben

[1]) Journ. Chim. Phys. **6**, 732.

[2]) Compt. rend. **147**, 925.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 6.

[4]) Journ. Chem. Soc. **95**, 1200.

zu sehr von den bisherigen Bestimmungen ab, als dass sie ohne weitere Bestätigung angenommen werden könnten.

Aus der Dichte der Methans haben Baume und Perrot[1]) $C = 12{\cdot}004$ gefunden. Aus der von Ramsay und Steele gemessenen Dichte des Toluoldampfes berechnete Leduc[2]) $C = 12{\cdot}003$.

Jod und Silber. Baxter und Tilley[3]) haben das Verhältnis zwischen Jodpentoxyd und Silber bestimmt. Ersteres wurde mit Hydrazin reduziert, und die so erhaltene Jodwasserstoffsäure wurde, wie üblich, gegen Silber gemessen. In zwei Reihen wurde das Verhältnis $J_2O_5 : 2\,Ag$ gleich 100 : 64·6225 und 64·6230 gefunden. Hieraus berechnen mit dem Verhältnis $J : Ag = 100 : 84{\cdot}8843$ die Verfasser, dass das Atomgewicht des Silbers zwischen 107·847 und 107·850 liegen muss. Der entsprechende Wert für Jod ist $J = 126{\cdot}891$.

Phosphor. Aus der Dichte des Phosphorwasserstoffes, PH_3, findet Ter Gazarian[4]) den Wert $P = 30{\cdot}906$.

Arsen. Eine Neubestimmung liegt von Baxter und Coffin[5]) vor. Es wurden die Verhältnisse $Ag_3AsO_4 : 3\,AgCl$ und $Ag_3AsO_4 : 3\,AgBr$ nach zwei Methoden bestimmt, nämlich einerseits durch Lösen und Fällen in der üblichen Weise, anderseits durch Erhitzen des Arsenats in einem Strome von Chlorwasserstoff, bzw. Bromwasserstoff. Für $Ag = 107{\cdot}880$ beträgt das endgültige Mittel $As = 74{\cdot}957$.

Chrom. Nach zwei Methoden fanden Baxter, Müller und Hinnes[6]) durch Analyse des Silberchromats für $Ag = 108{\cdot}88$ im Mittel $Cr = 52{\cdot}008$. Ähnliche Analysen von Silberdichromat ergaben Baxter und Jesse $Cr = 52{\cdot}018$. Der abgerundete Mittelwert ist $Cr = 52{\cdot}01$.

Tellur. Lenher[7]) führte das Doppelbromid K_2TeCr_6 in Chlorkalium über, indem er es zunächst in einem Chlorstrome, sodann in Chlorwasserstoff erhitzte. Es wurden 16 sehr übereinstimmende Versuche durchgeführt, deren allgemeiner Mittelwert $Te = 127{\cdot}55$ ist.

Quecksilber. Easlay[8]) hat Analysen des Merkurichlorids durchgeführt, wobei einerseits der Quecksilbergehalt der Verbindung, ander-

---

[1]) Compt. rend. **148**, 39.
[2]) Compt. rend. **148**, 832.
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 201.
[4]) Compt. rend. **148**, 1397.
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 297.
[6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 541.
[7]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 20.
[8]) Private Mitteilung. Die Abhandlung wird bald veröffentlicht werden.

seits das Verhältnis $HgCl_2 : 2AgCl$ bestimmt wurde. Das erste Verfahren ergab $Hg = 200{\cdot}48$, das zweite 200·62. Diese Werte sind überraschend hoch; da aber Easley seine Arbeit fortsetzt, so wäre es unvorsichtig, seine Zahl anzunehmen, bevor die ganze Untersuchung vollendet ist. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass die Erhöhung sich als gerechtfertigt erweisen wird.

Palladium. Das Atomgewicht ist von Gutbier, Haas und Gebhardt[1]) durch die Analyse des Palladosammoniumbromids bestimmt worden. Der wahrscheinlichste Mittelwert ist, wenn $2NH_4Br = 193{\cdot}908$ gesetzt wird, $Pd = 106{\cdot}689$.

Krypton und Xenon. Moore[2]) isolierte die beiden Gase in bedeutenden Mengen aus den Rückständen von 120 Tonnen flüssiger Luft. Aus den Dichten der beiden Gase ergibt sich $Kr = 83{\cdot}012$ und $Xe = 130{\cdot}70$.

Diese Aufzählung ergibt, dass in der Atomgewichtstabelle nur wenige Änderungen vonnöten sind. Für den frühern Wert von Chrom, 52·1, kann man 52·0 in abgerundeter Zahl setzen, und Arsen wird gemäss den Bestimmungen von Baxter und Coffin 74·96. Auch sollten die neuen Werte für Krypton und Xenon aufgenommen werden. Quecksilber muss verschoben werden, bis Genaueres vorliegt.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **79**, 457. Die im Bericht für 1908 erwähnte Arbeit von Haas ist hierbei berücksichtigt.

[2]) Journ. Chem. Soc. **93**, 2181.

(gez.) Clarke. Ostwald. Thorpe. Urbain.

Internationale Atomgewichte 1910.

Ag	Silber	107·88	*N*	Stickstoff	14·01
Al	Aluminium	27·1	*Na*	Natrium	23·00
Ar	Argon	39·9	*Nb*	Niobium	93·5
As	Arsen	74·96	*Nd*	Neodymium	144·3
Au	Gold	197·2	*Ne*	Neon	20·0
B	Bor	11·0	*Ni*	Nickel	58·68
Ba	Baryum	137·37	*O*	Sauerstoff	16·00
Be	Beryllium	9·1	*Os*	Osmium	190·9
Bi	Wismut	208·0	*P*	Phosphor	31·0
Br	Brom	79·92	*Pb*	Blei	207·10
C	Kohlenstoff	12·00	*Pd*	Palladium	106·7
Ca	Calcium	40·09	*Pr*	Praseodymium	140·6
Cd	Cadmium	112·40	*Pt*	Platin	195·0
Ce	Cerium	140·25	*Ra*	Radium	226·4
Cl	Chlor	35·46	*Rb*	Rubidium	85·45
Co	Kobalt	58·97	*Rh*	Rhodium	102·9
Cr	Chrom	52·0	*Ru*	Ruthenium	101·7
Cs	Cäsium	132·81	*S*	Schwefel	32·07
Cu	Kupfer	63·57	*Sa*	Samarium	150·4
Dy	Dysprosium	162·5	*Sb*	Antimon	120·2
Er	Erbium	167·4	*Sc*	Skandium	44·1
Eu	Europium	152·0	*Se*	Selen	79·2
F	Fluor	19·0	*Si*	Silicium	28·3
Fe	Eisen	55·85	*Sn*	Zinn	119·0
Ga	Gallium	69·9	*Sr*	Strontium	87·62
Gd	Gadolinium	157·3	*Ta*	Tantal	181·0
Ge	Germanium	72·5	*Tb*	Terbium	159·2
H	Wasserstoff	1·008	*Te*	Tellur	127·5
He	Helium	4·0	*Th*	Thorium	232·42
Hg	Quecksilber	200·0	*Ti*	Titan	48·1
In	Indium	114·8	*Tl*	Thallium	204·0
Ir	Iridium	193·1	*Tu*	Thulium	168·5
J	Jod	126·92	*U*	Uran	238·5
K	Kalium	39·10	*V*	Vanadium	51·2
Kr	Krypton	83·0	*W*	Wolfram	184·0
La	Lanthan	139·0	*X*	Xenon	130·7
Li	Lithium	7·00	*Y*	Yttrium	89·0
Lu	Lutetium	174·0	*Yb*	Ytterbium	
Mg	Magnesium	24·32		(Neoytterbium)	172·0
Mn	Mangan	54·93	*Zn*	Zink	65·37
Mo	Molybdän	96·0	*Zr*	Zirkonium	90·6

Bücherschau.

Einführung in die Elektrotechnik von R. Rinkel (B. G. Teubners Handbücher für Handel und Gewerbe) VI + 464 S. Leipzig, B. G. Teubner 1908. Preis M. 11.20.

Dieses Buch ist für Leser bestimmt, welche keine besondere Vorbereitung für das Studium physikalisch-technischer Aufgaben besitzen; somit sollte sein Schwerpunkt in dieser Vorbereitung selbst liegen. Der Verfasser ist sich dieser Aufgabe wohl bewusst: auch zitiert er unter sachgemässer Ablehnung den Ausspruch, dass eine wissenschaftliche Darstellung nicht populär und eine populäre nicht wissenschaftlich sein könne, indem er gerade Faraday als Beispiel für die Vereinigung beider Eigenschaften heranzieht. Soweit ist alles gut; sieht man aber nach, in welcher Weise sich der Verfasser mit der zugestandenermassen schwierigen Aufgabe abgefunden hat, so muss man ihm leider die Zensur „unbefriedigend" erteilen. Dies liegt an mehrern Ursachen.

Zunächst wird die bekannte inhaltlose Frage nach dem „Wesen" der Elektrizität gestellt und dahin beantwortet, dass wir über dieses Wesen noch nichts wüssten, dagegen sehr viel über die Eigenschaften. Schon Robert Mayer hat auf die Sinnlosigkeit dieser Frage nach dem Wesen hingewiesen und sachgemäss erklärt, dass man, wenn man alle Eigenschaften einer Erscheinung kennt, man auch ihr „Wesen" kennt. In der Tat lässt sich denn auch kaum eine unglücklichere Einleitung für den Anfänger ersinnen, als diese unbeantwortete Frage nach dem Wesen, denn dieser wird dadurch mit seinem Nachdenken direkt in eine Wüste geleitet, wo er nie ein grünes Hälmchen sehen wird, solange er auch wandern mag.

Damit dem Einwande, dass Tadeln leichter sei als Bessermachen, gleich die Spitze genommen werde, sei alsbald bemerkt, wie man es machen sollte. Man sollte dem Schüler sagen, dass die elektrischen Vorgänge eine Gruppe zusammengehöriger Erscheinungen sind, wie die mechanischen, die Wärmeerscheinungen, die chemischen usw., und dass sie durch eine besondere Art Energie bewirkt werden, welche man demgemäss die elektrische Energie nennt. Energie aber sei Arbeit und alles, was man aus Arbeit machen und in Arbeit zurückverwandeln könne. Beispielsweise seien die ältesten Kenntnisse der elektrischen Erscheinungen dadurch entstanden, dass gewisse Körper, wie geriebener Bernstein entgegen der Schwere kleine Körperchen aufgehoben oder angezogen hätten, also Arbeiten leisten könnten, zu denen die andern Körper alle unfähig sind. Daraufhin lässt sich die weitere Geschichte der statischen Elektrik durch Gilbert, Guericke usw. überaus durchsichtig darstellen, indem dargelegt wird, welche Besonderheiten der Übertragung, Leitung, Polarität usw. diese Arbeitsfähigkeit oder Energie aufweist.

Bei der statischen Elektrizität handelt es sich um die Beziehungen der elektrischen Energie zu den mechanischen Erscheinungen der Anziehung und Abstossung und ihre gegenseitige Umwandlung in beiderlei Sinne (Anziehung, Elektrisiermaschine). Die Voltaschen Fortschritte beruhen auf der Einbeziehung der chemischen Energie zur Erzeugung der elektrischen und deren Umkehrung

durch Davy, Ritter, Faraday usw. Dann kommt die Beziehung der magnetischen Energie zur elektrischen durch Oerstedt, Ampère, Faraday, und dann können die gewohnten Darlegungen, wie sie hernach auch ganz lobenswert in diesem Buche sich vorfinden, durchgeführt werden.

In gleicher Weise könnte Klarheit und Übersicht in die allgemeine Einleitung gebracht werden. Warum hat sich die Schwachstromtechnik solange vor der Starkstromtechnik entwickelt und ist von dieser bis heute wesentlich getrennt geblieben? Weil sie auf der besondern Eigenschaft der elektrischen Energie oder Arbeit beruht, sich längs eines Leiters in kürzester Zeit beliebig fortleiten zu lassen, und zeitlich wie intensiv abgestufte Wirkungen, die man an einer Stelle des Leiters betätigt, an einer andern Stelle in gleichem zeitlichen wie intensiven Rhythmus wiederzugeben. Die Starkstromtechnik beruht dagegen auf quantitativ erheblichen Energieleistungen und konnte sich erst entwickeln, nachdem Wilde und Siemens das Prinzip der Dynamomaschine erfunden und damit eine wirtschaftliche Herstellung elektrischer Energie aus mechanischer erstmalig ermöglicht hatten.

Den meisten Lesern dieser Zeitschrift werden das Selbstverständlichkeiten sein. Die Tatsache aber, dass ein modernes Lehrbuch, das sich an die weitern Kreise der bildungsbedürftigen Leser wendet, sich von den alten, unzweckmässigen Wegen noch nicht freigemacht hat, die seit einem halben Jahrhundert überwunden sind, beweist, wie kräftig noch die Arbeit an der Durchführung dieser Errungenschaften betrieben werden muss. So kann schliesslich dem Verfasser nur der Rat gegeben werden, einmal die Durchführung seiner einleitenden Kapitel in dem hier hinreichend deutlich gekennzeichneten Sinne zu versuchen. Wenn er die geistige Freiheit haben wird, den Versuch unbefangen zu machen, so wird er erstaunt sein, wie glatt und schön und namentlich wie leicht verständlich und interessant er seine Schüler in die Elektrotechnik wird einführen können.

W. O.

Naturlehre für höhere Lehranstalten, auf Schülerübungen gegründet, von Fr. Dannemann, II. Teil, Physik, insbesondere für Realschulen und den ersten Kursus der Vollanstalten. VII + 204 S. Hannover und Leipzig, Hahnsche Buchhandlung 1908. Preis M. 3.60.

Dannemann ist den Lesern dieser Zeitschrift aus seinen vielfältigen und erfolgreichen Bestrebungen, den naturwissenschaftlichen Unterricht zu entwickeln (vgl. **64**, 761) längst bekannt. Es handelt sich aber hierbei um sehr viel mehr, als bloss die Förderung eines einzelnen Unterrichtsfaches. Es handelt sich darum, in unserm gesamten Schulwesen den einzigartigen Bildungswert der Naturwissenschaften in dem gleichen Verhältnis zur Geltung bringen, welches die Naturwissenschaften sachlich für unsere Kultur besitzen und betätigen. Um sich eine anschauliche Vorstellung von dem zu machen, was hierbei in Frage kommt, stelle man sich das nachfolgende „Gedankenexperiment" vor. Wir nehmen einerseits an, es würden sämtliche Philologen durch irgend einen Vorgang auf den Mond versetzt, und fragen uns, was dadurch in unserer irdischen Angelegenheit geändert würde. Ich kann (abgesehen von den persönlichen Beziehungen, die diese Männer ausserhalb ihres Faches zu ihren Familien usw. haben, und die hier nicht in Betracht kommen), nichts anderes entdecken, als dass unsere „höhere" Schuljugend aufatmen und aufjubeln wird, weil sie sich von einer unbegreiflichen und höchst

drückenden Last erlöst fühlt. Die grossen und kleinen Angelegenheiten der Menschheit aber würden ohne merkbaren Ruck weiterlaufen, und die Welt würde ohne sie mindestens ebenso gut fortbestehen wie bisher, während die Jugend einen sehr erheblichen positiven Gewinn davon hätte.

Nun denken wir uns die Gegenprobe gemacht, indem etwa sämtliche Physiker, Chemiker, Elektrotechniker, Maschineningenieure oder sonst irgend eine Gruppe von Vertretern der „realen" Fächer in gleicher Weise von der Erde entfernt würde. Es würden alsbald sehr erhebliche Teile unseres Lebens eine unerträgliche Störung erfahren. Unsere Eisenbahnen würden nicht gehen, unser tägliches Brot würde ausbleiben, die Zeitungen erhielten ihre Nachrichten nicht, kurz an allen Enden unserer Kulturexistenz würden höchst empfindliche Lücken entstehen, ja vielfach würde unser ganzes physisches und geistiges Leben bedroht sein. Die Realität der „realen" Fächer würde sich in unwiderstehlicher Weise geltend machen.

Hier hat man in der Nussschale den Massstab für den Kulturwert der beiden Gebiete. Man darf nicht einwenden, dass es sich beim sogenannten Humanismus um die höchsten geistigen Güter handele, denn ausserhalb der Schule existiert der Humanismus nur noch in den Teilen der Universität, welche die philologischen Schullehrer und Direktoren ausbilden. In allen andern Gebieten sind nur noch äusserliche Reste davon vorhanden; eine lebenbringende Fähigkeit aber hat er nirgend, während die Naturwissenschaften (im weitesten Sinne, also mit Einbeziehung der Soziologie) unser Leben überall durchdringen und beherrschen. Dieser Tatbestand muss beim Unterricht zum Ausdruck gebracht werden, wenn anders der Unterricht dazu da ist, unsere Kinder für die Anforderungen des Lebens geeignet zu machen.

Als ein wichtiges Mittel für die in solchem Sinne längst notwendig gewordene Umgestaltung unserer Schule ist auch das vorliegende Buch zu begrüssen. Es beruht auf der Voraussetzung der Schülerarbeit, d. h. auf der Annahme (und Forderung), dass der Unterricht auf der Schule ebenso zu gestalten ist, wie der Unterricht in den Laboratorien der Universitäten und technischen Hochschulen längst gestaltet worden ist, nämlich derart, dass der Schüler mit seinen eigenen Händen das angreift, was er begreifen soll und will. Dass hierbei die Verschiedenheiten der persönlichen Begabung auf das deutlichste zur Geltung kommen, ist natürlich und daher auch rationell; denn im spätern Leben ist genau dasselbe der Fall. Neu aber ist, dass hierbei der geschicktere Schüler dem weniger geschickten helfen darf und soll. Tatsächlich geschieht dies auch gegenwärtig beim philologischen Schulbetrieb; es ist aber charakteristisch, dass es hier als Verbrechen beiderseits angesehen wird, was beim Arbeitsunterricht als normal anerkannt und daher zweckgemäss organisiert wird. Dieser eine Zug kennzeichnet die grossartige Fruchtbarkeit der naturwissenschaftlichen Schulorganisation gegenüber dem bisherigen Betrieb.

Dass der sachliche Inhalt des vorliegenden Buches keiner Beanstandung ausgesetzt ist, braucht kaum bemerkt zu werden. Ebenso ist es bei dem Verfasser selbstverständlich, dass er die massgebenden Gedanken auch entwicklungsgeschichtlich (in kurzen Skizzen am Schlusse) klarlegt. *W. O.*

Die Schwachstromtechnik in Einzeldarstellungen, herausgegeben von J. Baumann und L. Rellstab. Bd. VI. **Die chemischen Stromquellen der Elektrizität** von C. Grimm. XII + 211 S. München und Berlin, R. Oldenburg 1908. Preis M. 6.—.

Seinem Zweck, dem Leser einen Überblick über die modernen chemischen Stromquellen zu geben, erreicht das vorliegende Buch in ganz befriedigender Weise. Die als unvermeidlich angesehene „theoretische Einleitung" ist sehr kurz geraten und steht mehr der Gewohnheit wegen da, als dass man aus ihr für den vollkommenen Laien irgend eine erfolgreiche Belehrung erwarten könnte. Die Einzelbeschreibung ist dagegen sachgemäss, und insbesondere werden die Entladungsprotokolle, die für die modernen Typen in ziemlicher Vollständigkeit mitgeteilt worden sind, dem praktischen Verbraucher sehr willkommenen Aufschluss bei Neubeschaffungen geben. Leider fehlen bei manchen neuesten Konstruktionen Angaben über die Füllung und die entsprechenden chemischen Vorgänge; vermutlich werden sie als Geheimnis behütet. *W. O.*

Cours de Physiologie moléculaire fait au doctorat en sciences botaniques en 1903 par Leon Errera. Leçons recueillies et rédigées par H. Schouteden. XII + 153 S. Bruxelles, H. Lamertin 1907.

Nach dem viel zu frühen Tode des ebenso eifrigen wie begabten Botanikers Errera fand sich in seinem Nachlasse das Manuskript seiner 1903 gehaltenen Vorträge vor, dessen fachkundig überwachte Veröffentlichung hier vorliegt. Es handelt sich im wesentlichen um die Anwendung der in der physikalischen Chemie neu gewonnenen Begriffe und Anschauungen auf die Probleme der Pflanzenphysiologie; zu diesem Zwecke sind zunächst jene Fortschritte selbst in vorzüglich klarer und sachlicher Weise dargestellt worden. Dann aber war Errera in hohem Masse mit dem begabt gewesen, was man wissenschaftliche Phantasie (im besten Sinne) nennen kann, und so finden sich sehr mannigfaltige Hindeutungen auf mögliche Anwendungen und Konsequenzen jener Grundlagen, deren Interesse erheblich über das rein fachbotanische hinausgeht.

Der Inhalt bringt nach einer Definition des Begriffes der molekularen Physiologie und der molekularen Kräfte ein Kapitel über Masseinheiten, in welchem die absolute Druckeinheit im cm-g-sec-System (bekanntlich rund ein Milliontel Atmosphäre) als „Tonie" eingeführt wird. Für die Behandlung der physischen Eigenschaften der Gewebe wird zunächst die Theorie der Gase skizziert, darauf die der Flüssigkeiten mit sehr sorgfältigem Eingehen auf die Erscheinungen und Gesetze der Oberflächenspannung. Die gegenwärtig so reich entwickelte Lehre von den Kolloiden wird in einem Paragraphen über die Emulsionen (das Protoplasma wird als eine solche angesprochen) vorausgenommen. Dann kommt die Theorie des festen Zustandes mit Anwendungen auf Stengel und Wurzel der Pflanze, auf die Zelle, insbesondere bezüglich der optischen Eigenschaften (Doppelbrechung und dgl.).

Es folgen mehrphasige Gebilde, wobei wieder botanische Fragen unmittelbar an die Darlegung der allgemeinen physischen Verhältnisse geknüpft werden, die eine sehr grosse Mannigfaltigkeit aufweisen, von der Jaminschen Luftblasenkette bis zum osmotischen Druck. Eine eingehende Erörterung des Saftsteigens in der Pflanze bildet den Schluss.

Wiewohl seit der Abfassung dieser Vorträge sechs Jahre verflossen sind, die bei der gegenwärtigen rapiden Entwicklung aller Wissenschaften mehr bedeuten, als die drei- oder fünffache Zeit vor 50 Jahren, so wird man dennoch auch noch heute diese Vorlesungen mit Interesse und erheblichem Gewinn in die Hand nehmen. Auch ist die Darstellung durch die leidenschaftliche Hingabe, das der Verfasser seiner Wissenschaft gewidmet hatte, besonders lebendig geworden und gewährt an sich einen Genuss.

Eine einleitende Vorrede hat H. J. Hamburger dem Werke vorausgeschickt.

W. O.

Anleitung zur Photographie von G. Pizzighelli. 13. Auflage. VIII + 744 S. Halle a. d. Saale, W. Knapp, Preis geb. M. 4.50.

Der Wert dieses sachgemäss und klar geschriebenen Führers ist längst bekannt. So braucht nicht erst angegeben zu werden, was sich alles in dem gut gedruckten und solid gebundenen Buche für M. 4.50 finden lässt. Dass auch das Neueste nicht unberücksichtigt geblieben ist, lässt der hinreichend ausführliche Anhang über das Autochromverfahren erkennen, in welchem sich ein eingehendes Verzeichnis der vorkommenden Fehler mit Angabe der Ursache und eventuellen Abhilfe vorfindet.

Durch den ganzen Text finden sich zahlreiche Bildchen verstreut, die zwar keine unmittelbare Beziehung zu dem dabeistehenden Inhalt haben, vermöge ihrer künstlerischen Beschaffenheit aber höchst anregend auf den Liebhaber wirken.

W. O.

Die Hefepilze. Ihre Organisation, Physiologie, Biologie und Systematik sowie ihre Bedeutung als Gärungsorganismen von F. G. Kohl. VII + 343 S. Leipzig, Quelle & Meyer 1908. Preis M. 12.—.

Eine der erfreulichsten Seiten unserer vielgeschmähten und doch für das frische Gemüt so wundervollen Zeit ist die unwiderstehliche synthetische Kraft, die sie auf den Betrieb der Wissenschaften ausübt. Es ist heute nur wenigen, engen und einflusslosen Kreisen vorbehalten, Erörterungen und Untersuchungen abzulehnen aus Furcht, die Grenzen der Wissenschaften dadurch zu vermischen. Vielmehr zeigt sich immer wieder, dass eben die Grenzbezirke, weil sie weniger als die Hauptgebiete bearbeitet worden waren, entsprechend fruchtbarer geblieben sind. So darf auch der Chemiker sich längst nicht mehr darauf beschränken, in der geschickten Handhabung des Kristallisierens und Destillierens den Schlüssel zu allen seinen Entdeckungen zu sehen und in „neuen Stoffen“ deren Ziel. Die physikalisch-mathematischen Nachbargebiete einerseits, die biologischen anderseits haben auch begonnen, an den „reinen“ Chemiker ihre Ansprüche zu stellen und ihm ihre Gaben nicht nur zu verheissen, sondern auch reichlich zu gewähren. Hierzu ist allerdings erforderlich, dass er sich die entsprechenden Kenntnisse bis zur Arbeitsfähigkeit in dem neugewählten Gebiete aneignet. Die Hilfsmittel hierzu sind persönlicher Unterricht und Bücher mit den bekannten qualitativen und quantitativen Verschiedenheiten ihrer Zugänglichkeit und Wirkung.

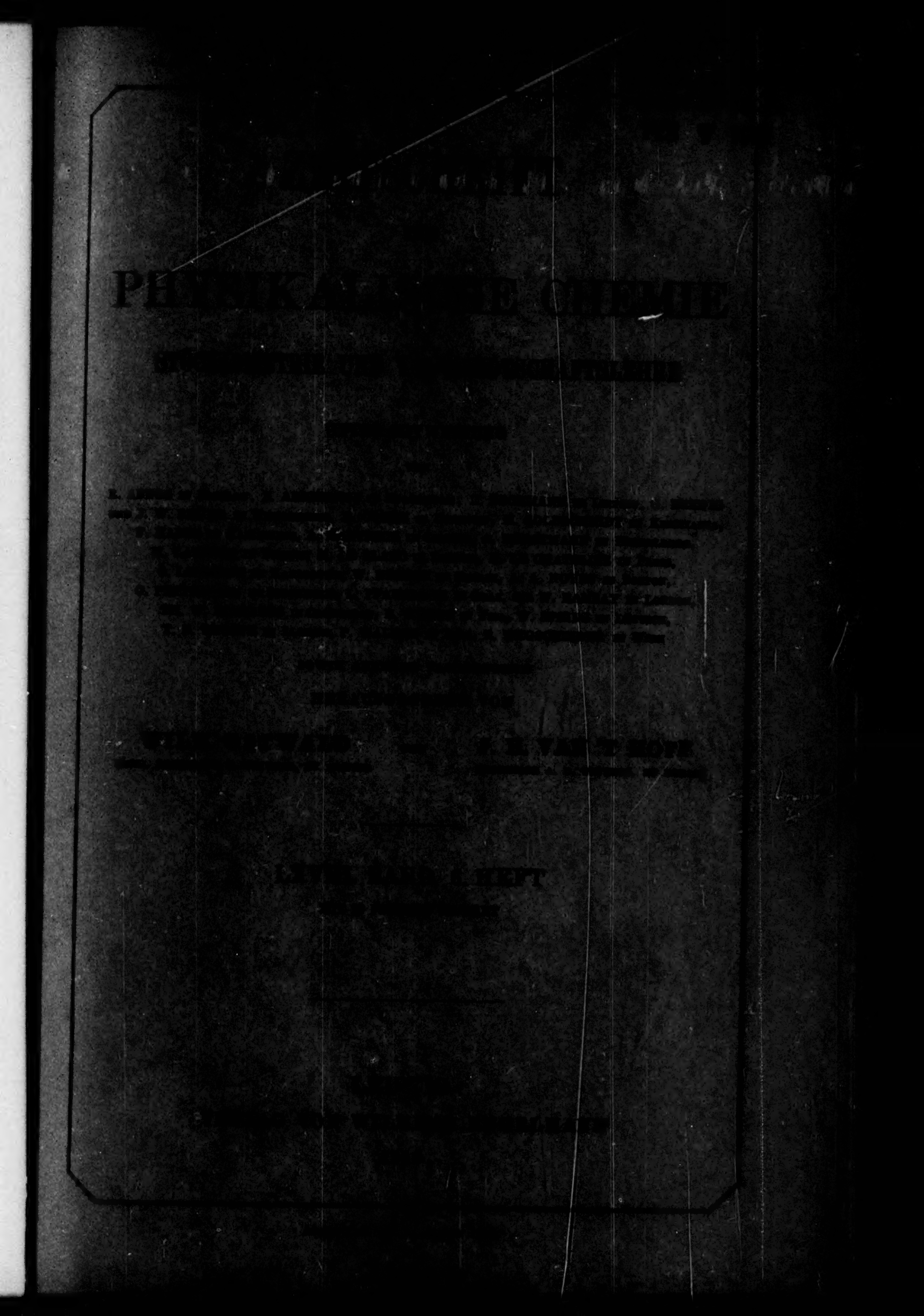
Das vorliegende Buch muss gleichfalls in solchem synthetischen Sinne aufgefasst werden. Das natürliche Objekt fragt noch weniger, als ein moderner Naturforscher nach sauberer, fachlicher Trennung und stellt unbekümmert um alle Systematik eine Sammlung bekannter und leider (oder glücklicherweise?) auch

unbekannter Energien dar, die in ihrem Zusammenhange begriffen werden muss, wenn sie überhaupt begriffen werden soll. So interessieren die Hefepilze keineswegs nur den Botaniker als Pflanzen, sondern beispielsweise auch den Volkswirt als Gärungserreger und somit als die Grundlage eines der grössten Gewerbe, und den Physikochemiker als Träger der mannigfaltigsten Katalysatoren, der Enzyme. Alle diese Mitarbeiter und viele andere, die hier nicht genannt worden sind, werden dem Verfasser dafür dankbar sein, dass er ihnen den Zugang zu der äusserst mannigfaltigen und zerstreuten Literatur dieses Gegenstandes geöffnet hat.

Die Darstellung ist allerdings nicht darauf berechnet, den Nichtfachmann erst in das Gebiet einzuführen, sondern setzt den Besitz der botanischen und andern Grundbegriffe als vorhanden voraus. Dies hängt mit der starken Kompression des Materials zusammen, die dem Verfasser anscheinend als das nie aus dem Auge gelassene Stilprinzip seines Buches durchgeführt worden ist. Hierdurch ist es ihm gelungen, in dem mässigen Bande einen ungewöhnlichen Reichtum an Information zu sammeln, von dem die nachstehende Inhaltsangabe eine Vorstellung geben wird. Nach einer Einleitung wird erörtert: der Kern der Hefezellen; es folgen: Vakuolen, Membran, Eiweissstoffe, Fett, Glykogen, Lecithin, Glycerin, Gerbstoff. Die Enzyme bilden einen langen Abschnitt; darauf folgt Gärung, deren Produkte, Gärungstheorien, Einfluss verschiedener Stoffe, Mineralsalze, Stickstoff, Kohlenstoff, Atmung, Kultur, Vermehrung, Widerstandsfähigkeit, Degeneration und Regeneration, reduzierende Wirkung, das Waschen der Hefe, die Selbstgärung, Medizinisches, Energieumsatz bei der Gärung, Systematik.

Wie man sieht, handelt es sich um eine Fülle interessantester Fragen, über die der Leser in der angedeuteten kurzen Weise bestens orientiert wird. Der Berichterstatter hat bei der Durchsicht der einzelnen Kapitel immer lebhaft empfunden, welche Fülle von Aufschlüssen, Beziehungen und neuen Fragen an dem geistigen Auge vorbeizieht; bei jedem möchte man ein wenig mehr verweilen, weil es so interessant ist. Der hinterbleibende Gesamteindruck gemahnt an den einer künstlerischen Inspiration, und der Berichterstatter kann sich ein Epos von der Hefezelle denken, das von der modernen Zeit ebenso ein Kulturbild gäbe, wie das Nibelungenepos von seiner Zeit. Bis ein solches vorhanden ist, wird der Physikochemiker gut tun, sich das vorliegende, weniger poetische Werk behufs gelegentlicher Anregung und Belehrung seiner Bibliothek einzuverleiben. *W. O.*

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.



PHYSIKALISCHE CHEMIE